

低モノオールポリプロピレングリコールを基材とする
ポリウレタンフォームの構造と物性に関する研究

**Study on Structure and Physical Properties of
Polyurethane Foams Prepared with Poly(oxypropylene)
Glycols Characterized by Ultra-low Monol Contents**

2008 年 12 月

長崎大学大学院生産科学研究科

和田 浩志

第1章 序 論

1.1	本研究の目的	1
1.2	既往の研究	2
1.2.1	ポリウレタンフォーム	2
1.2.2	ポリエーテルポリオール	5
1.2.3	ポリマーポリオール	7
1.2.4	モノオールの生成メカニズム	7
1.2.5	複合シアン化物錯体触媒	9
1.2.6	イソシアネート	11
1.2.7	ウレタンフォーム用発泡剤	13
1.2.8	完全水発泡	17
1.2.9	その他の副資材	18
1.2.10	インテグラルスキんフォーム	19
1.2.11	自動車シート用軟質ポリウレタンフォーム	20
1.2.11	反応射出成形	22
1.3	本研究の概要	24
	文 献	26

第2章 新規ポリプロピレングリコールを基材とする 代替フロン発泡インテグラルスキんフォームの物理特性

2.1	緒 言	31
2.2	実 験	33
2.2.1	原 料	33
2.2.2	インテグラルスキんフォームの調製	34
2.2.3	発泡速度の測定	35
2.2.4	力学物性の測定	36
2.2.5	ISF試験体の密度分布の測定	36
2.3	結果と考察	37
2.3.1	HCFC-123およびHCFC-141 b による汎用PPGの発泡	37
2.3.2	代替フロン発泡用PPG XF-8021の合成	40
2.3.3	発泡効率改善の検証	40
2.3.4	力学物性	43
2.3.5	スキン層密度に対する発泡剤の影響	44
2.4	本章の要約	45

文 献	46
第3章 完全水発泡インテグラルスキンフォームの合成と物理特性	
3.1 緒 言	48
3.2 実 験	49
3.2.1 原 料	49
3.2.2 インテグラルスキンフォーム(ISF)の調製	50
3.2.3 ポリプロピレングリコールとトルエンジイソシアネートの 反応における硬化速度の測定	51
3.2.4 発泡速度の測定	52
3.2.5 走査型電子顕微鏡観察	52
3.2.6 力学物性の測定	52
3.3 結果と考察	52
3.3.1 PPG特性に対するモノオール含量の影響	52
3.3.2 PPG-Aを基材とする完全水発泡ISF	54
3.3.3 PPG-Bを基材とする完全水発泡ISF	55
3.3.4 スキン層形成のメカニズム	57
3.4 本章の要約	60
文 献	61
第4章 高振動吸収自動車シート用軟質ポリウレタンフォーム 合成と物理特性	
4.1 緒 言	62
4.2 実 験	63
4.2.1 原 料	63
4.2.2 フォームの調製	64
4.2.3 フォームの力学物性	65
4.2.4 静的特性	66
4.2.5 動的特性	66
4.2.6 耐久性	66
4.3 結果と考察	66
4.3.1 低モノオールPPGの力学物性への影響	66
4.3.2 自動車シートフォームの乗り心地	68
4.3.3 低モノオールPPGの静的特性への影響	68
4.3.4 低モノオールPPGの動的特性への影響	69

4.3.5 低モノオールPPGの耐久性(Durability)への影響	72
4.4 本章の要約	73
文 献	74
第5章 低モノオールPPGを基材とする高活性RIMエラストマーの構造と物性	
5.1 緒 言	76
5.2 実 験	78
5.2.1 原 料	78
5.2.2 RIMエラストマーの調製	80
5.2.3 力学物性	82
5.3 結果と考察	82
5.3.1 芳香族ジアミン鎖延長剤の影響	82
5.3.2 ポリプロピレングリコール構造の影響	85
5.3.3 高次構造への低不飽和物ポリプロピレングリコール分子量の影響	89
5.3.4 高次構造へのポストキュア条件の影響	91
5.4 本章の要約	93
文 献	94
第6章 総 括	96
謝 辞	102

用語集

【原料・反応関係】

1. ポリプロピレングリコール

プロピレンオキシドの重合体で、末端に水酸基を有するもの。

ポリプロピレンオキシド、ポリ（オキシプロピレン）グリコールとも呼ばれる。

2. プロピレンオキシド (PO)

プロピレンを塩素によりクロルヒドリン化し、その後脱塩化水素して合成する

クロルヒドリン法、スチレンを併産するハルコン法、プロピレンを直接酸化する

直接酸化法によって製造されるエーテル様臭気を有する液体。Bp.35℃

3. アニオン重合：連鎖生長末端がアニオンである重合形式。

4. 開環重合：環状化合物が開環しながら進む重合反応。

5. マンニッヒポリオール

フェノールアルキル置換体、ホルムアルデヒド及びアルカノールアミンのマンニッヒ反応により得られた活性水素化合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシドを開環付加重合させたPPG。

6. モノオール：PPGの片末端が二重結合で封止された1官能PPG。

7. ポリオールシステム：PPGに触媒、発泡剤等の副資材を加えた配合処方。

8. ウレタンシステム液

ポリオールシステムとイソシアネートを所定量、混合、攪拌した反応混合液。

9. 樹脂化反応：イソシアネートと鎖延長剤、PPGによる反応。

10. 発泡反応：物理発泡剤の気化反応、およびイソシアネートと水による反応。

11. 1級化率：PPG末端の水酸基が一級水酸基になっている割合。

12. 鎖延長剤／架橋剤

分子間結合を強固にするために用いられる化合物。一般にジオール、ジアミンのよう

な2官能性物質を鎖延長剤と呼び、トリオール、テトラオール、ポリアミンのように多官能性物質を架橋剤と呼ぶ。

【成形方法関係】

1. Index (イソシアネートインデックス)

ポリオール中の全活性水素基濃度に対する、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基濃度の当量比。

2. スプレー

施工対象物にウレタンシステムとイソシアネートを発泡機で混合し吹き付ける方法。
施工が容易な為、現場発泡で住宅断熱等に用いられる。

3. ボード

紙、石膏ボード、ベニヤ板、金属板などの表面材の間に混合原液を流し込み発泡させて、表面材とウレタンフォームが一体に接着した板状に成形する方法。

4. 注 入

ウレタンシステムとイソシアネートを発泡機で混合後、充填しようとする空間に液状で注入し、発泡、硬化させる発泡方法。

5. ワンショット法

ポリオールに触媒、整泡剤、発泡剤を加えた配合処方とイソシアネートを一度に反応させる成形方法。

6. ホットモールド

フォームの硬化を高温の 150-250℃で行う。発泡圧が低いために簡易金型が使用できる。

7. コールドキュアフォーム

フォームの硬化を比較的低温の 80-110℃で行い、金型から取り出した後は、連通化のためにセル開放操作が必要である。発泡圧のために強固な金型が必要。

8. ハンド発泡

ポリオール(PPG) システムとイソシアネートの液温を所定の温度に設定した後に混合し、高速攪拌ミキサーを使用して3000回転で5秒間攪拌を行う発泡方法。

9. フリー発泡

開放系の場所に例えば、上部開放系の箱にウレタンシステム液を注ぎ、自由発泡させる発泡方法。

10. RIM法

反応射出成形方法の略。主たる2種類以上の低分子量、低粘度の液を圧力下で混合室に導き、衝突混合させて密閉金型中に射出する成形法。

11. ポストキュア

熱硬化性樹脂の応力緩和により材料を安定化させるために行う加熱エージング。

【成形物、力学物性関係】

1. インテグラルスキンフォーム

エラストマーであるスキン層とフォームであるコア部の両方を有するフォーム。

2. ポリウレタンポリウレア RIM エラストマー

イソシアネートとジアミン鎖延長剤が反応してできたハードセグメントとポリエーテル鎖からなるソフトセグメントが相分離した構造を有する微発泡エラストマー。

3. 可とう性：たわみ性。

4. フライアビリティ

フォームの脆さのこと。イソシアネートと水の反応により生ずる尿素結合は結合エネルギーが高く、より多くの熱を必要とするため、発泡時の温度が低いと重合が十分に進まずに発生しやすい。

5. コア密度

発泡させたフォームのスキン層部分を取り除いたフォーム内部の密度。

6. パック率

自由発泡させたフォームのコア密度に対する製品密度の割合。

7. ヒートサグ：熱硬化樹脂の耐熱性の指標。熱垂下性。

8. 架橋密度

単位体積中に存在する架橋点の数。架橋密度一般に架橋密度が高くなる程、弾性率は大
きく、伸びと膨潤度は小さくなる。

9. キュア性：硬化性のこと。

10. 全体密度

スキン層を含めたフォーム全体の重量をフォーム全体の体積で除した値。

11. オゾン破壊係数 (ODP)

各化合物の 1 kg あたりの総オゾン破壊量を CFC-11 の 1kg あたりの総オゾン破壊量
で除した値。

12. 温暖化係数 (GWP)

単位質量(例えば 1kg)の温室効果ガスが大気中に放出されたときに、一定時間内(例えば
100 年)に地球に与える放射エネルギーの積算値(すなわち温暖化への影響)を、CO₂ に対
する比率として見積もった値。

第 1 章 序 論

1.1 本研究の目的

ポリウレタンフォームは、使用するポリオール原料によって軟質ポリウレタンフォームと硬質ポリウレタンフォームに分類される。軟質ポリウレタンフォームは更に、製造方法によってスラブフォームとモールドフォームに分類され、それぞれ寝具や自動車シートに使用されている。また、一方の硬質ポリウレタンフォームも、製造方法によってスプレー、ボード、注入に分類され、主な用途は建築用、家電用の断熱材である。ポリプロピレングリコール（以下 PPG と略す）は、イソシアネートと並んでポリウレタンフォームを構成する主原料であり、多くはプロピレンオキシド（PO）とエチレンオキシド（EO）の重合体である。PPG の構造は、活性水素基を持つ開始剤の構造や PO/EO の付加量により制御され、ポリウレタンフォームの機械物性を変えることは容易である。最近のポリウレタンフォームにおける技術的な課題は、発泡剤として使用されてきた有機フッ素化合物（フロン）類の廃止に伴う新し発泡剤用原料の開発とポリウレタンフォーム自体の高機能化である。上記要求に対しては、従来のような PPG 構造の変更だけでは容易に対応することが困難となり、PPG の高性能化が求められていた。近年、新しい発泡剤に対応するための PPG 開発や PPG の合成の副反応により生じるモノオールを極限まで減少させることにより、得られるポリウレタンフォームの性能を飛躍的に向上させる試みが行われている。しかしながら、それらの PPG を用いたポリウレタンフォームの構造と物性への効果は明確にはなっていない。

本研究では、新しい発泡剤への対応が急がれるインテグラルスキンフォームと、新たな機能を求められている自動車シート向けフォームおよびポリウレタンポリウレア RIM エラストマーに対する新 PPG の改良を目指し、ポリウレタンフォームや RIM エラストマーの構造と物性の関係および物性向上のメカニズムを解明することを目的とした。

1.2 既往の研究

ポリウレタンの歴史は、1849 年に Wurtz¹⁾がアルキル硫酸塩 (R_2SO_4) とシアン酸カリウムを反応させてイソシアネート化合物を合成したときよりはじまる。その後、Bayer がイソシアネートの反応性を高分子合成に応用して、ポリウレタン、ポリウレア化合物が生成することを発見した²⁾。ポリウレタンフォームが市場に出現したのは、1954 年にドイツの Bayer 社が軟質ポリエステルポリウレタンフォームの連続製造法を確立した後であるが、ポリエステルを基材としたポリウレタンフォームは高価であり、市場の拡大にはつながっていない。その後、アルキル酸化物誘導体を使用した安価なポリエーテルグリコールと 1958 年に開発された新触媒トリエチレンジアミン(1,4-ジアザ-2,2,2-ヒシクロオクタン)³⁾の組み合わせにより、PPG に触媒、発泡剤を加えたポリオールシステムとイソシアネートを一度に反応させるワンショット法が開発され、ポリウレタンフォームの製造が容易となり世界中に普及した⁴⁾。

1.2.1 ポリウレタンフォーム

ポリウレタンフォームの気泡（セル）構造に関する研究は広く行わ

れている。一般的なポリウレタンフォームのセル形状の様子を Figure 1.1 に示す⁵⁾。

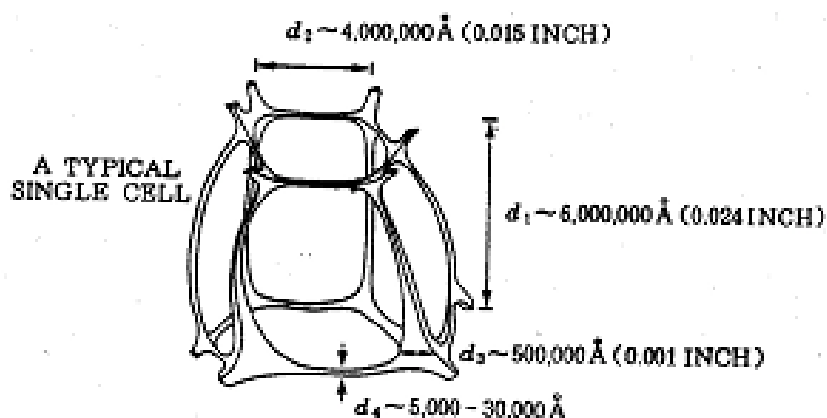


Figure 1.1 A Typical Cell Structure

セル形状に関しては、軟質および硬質フォームともにほぼ 5 角形の面を 12 個集めた 12 面体⁶⁾であると考えられてきた。また岩崎は、市販のポリウレタンフォームを実際に顕微鏡写真で観察し、面の辺数、およびセルの面数が平均して約 12 面であることを明らかにしている⁷⁾。岩崎の結果を Table 1.1 に示す。

Table 1.1 A Typical Formation of Cell Structure

項目	密度(kg/m ³)	平均セル径 (mm)	面の辺数	面数
軟質ポリウレタンフォーム	25	0.43	5.1	12.4
硬質ポリウレタンフォーム	40	0.24	5.2	12.1

ポリウレタンフォームは、使用するポリオール原料によって軟質ポ

リウレタンフォームと硬質ポリウレタンフォームに分類される。軟質ポリウレタンフォームは更に、製造方法によってスラブフォームとモールドフォームに分類される。スラブフォームは、連続ラインで発泡され、出来上がった発泡体はスライス加工して、寝具等に用いられる。一般的なスラブフォームの製造工程を Figure 1.2 に示す⁸⁾。

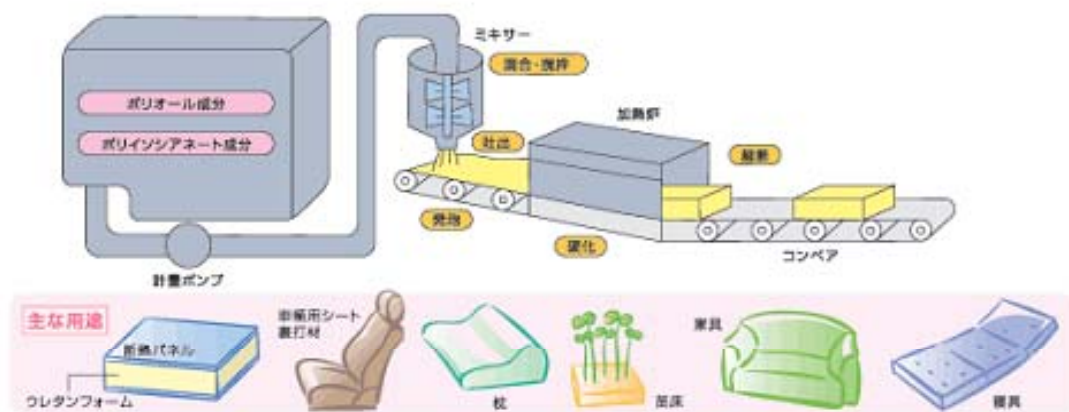


Figure 1.2 スラブフォームの製造工程

一方のモールドフォームは、金型を使用して成形を行うのが特徴であり、出来上がった製品はスライスされることなく、塗装、もしくは縫製等の後加工を経て製品となる。代表的な製品は、自動車シート用フォームであり、金型への原料注入量を変化させる事で、製品のバック率を調整し、硬度設定幅の自由度を調整できる。また、広義の意味では、マイクロセルラー製品である自動車のステアリングホイール、アームレスト等のインテグラルスキンフォームや、自動車のバンパー表皮などに用いられるポリウレタンウレタ RIM エラストマーも含まれる。一般的なモールドフォームの製造工程を Figure 1.3 に示す⁹⁾。一方の硬質ポリウレタンフォームは、おもに断熱材、構造材として使用されており、スプレー、連続ボード、注入など、

多くの成形方法に対応可能で、他の断熱材(グラスウール、ロックウール、スチレン等)に比べて優れた断熱性能を有することが知られている。

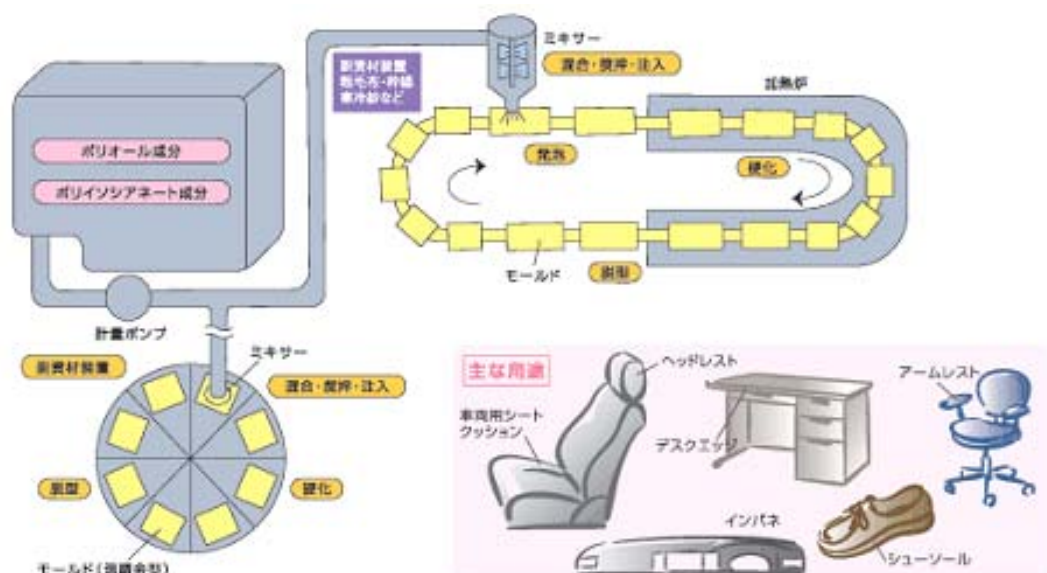


Figure 1.3 モールドフォームの製造工程

1.2.2 ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとは、分子中にエーテル結合を有するポリオールの総称でポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) 等があり、主にポリウレタン樹脂や界面活性剤、弾性繊維の原料として使用されている。2007年の日本市場に於ける調査結果では、約 34 万 t のポリエーテルポリオールが生産されたと報告されている¹⁰⁾。一般的にウレタン工業会では、多価アルコールやポリアミンを開始剤として、プロピレンオキシド (PO) やエチレンオキシド (EO) を開環重合したポリオールを総称してポリプロピレングリコールと呼

んでおり、ポリエステルポリオールを用いたウレタン製品と比較して、可とう性、耐薬品性に優れている。PPG は、水酸化カリウム (KOH) 等のアルカリ金属水酸化物触媒（以下、アルカリ触媒と略す）を用いたアニオン重合によって、Figure 1.4 に示す合成経路により工業的に製造されている。アルカリ触媒により発生するアルコラートがエポキシドを求核的に攻撃し、生成したアニオン a がさらにエポキシ度を求核的に攻撃することで、逐次的に連鎖重合が進み、高分子化した b が生成する。Figure 1.5 に示すように、R' がメチル基の場合は α 開裂で生成する末端水酸基は一級となり、 β 開裂の場合の末端水酸基は二級となる。水酸化カリウム触媒によるプロピレンオキシドの開環重合の場合は、約 95% 以上が 2 級アルコールへ転換していることから、 β 開裂が優先的に進行していると考えられる。

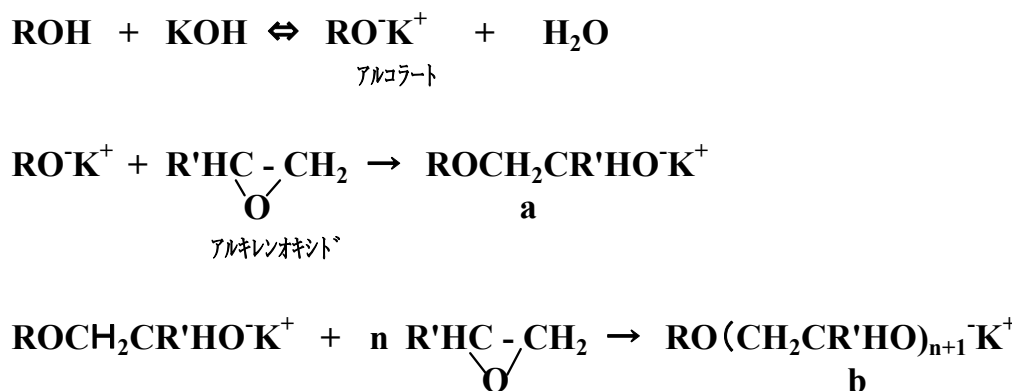


Figure 1.4 開環重合反応

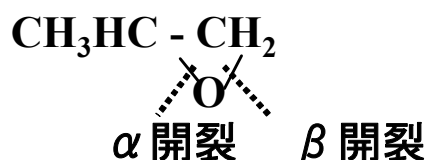


Figure 1.5 PO の開環反応

PPG を活性水素化合物として考えた場合、電子供与性のあるメチル基の位置の違いから二級 OH の方が酸性度が高くなることと、二級 OH の方がメチル基による立体障害で、末端水酸基の活性は、二級 OH よりも一級 OH の方が、イソシアネートとの反応性は高くなる。末端の一級 OH を増やすには、エチレンオキシドを付加することにより可能である^{11,12)}。また、テトラヒドロフランをカチオン重合して得られた PTMG は、イソシアネート類と反応して、優れた耐磨耗性、耐加水分解性、耐引裂性を発現し、スパンデックスをはじめとして、人工皮革等の幅広い用途に使用されているが、結晶性が高く、常温での作業性に難がある。

1.2.3 ポリマーポリオール

ポリマーポリオールは、PPG 中でアクリルニトリルやスチレン等のビニルモノマーを 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル：AIBN)等のラジカル重合開始剤の存在下に 100℃～120℃で重合させ、生成したポリマーを安定に分散させた PPG の変性物であり、軟質ポリウレタンフォームに硬度、通気性向上等の機能を付与する。POP 中のポリマー粒子の安定性や粘度制御には、ラジカル重合開始剤の選定や重合温度の制御が重要で、最近ではポリマー濃度が高く、且つ低粘度の POP 開発が重要になっている¹³⁻¹⁵⁾。

1.2.4 モノオールの生成メカニズム

PPG の製造に際して、PO 重合時にモノオールと呼ばれる副生物が生成することは広く知られている。モノオールの生成は、ポリウレタン樹脂を形成する際の架橋、高分子量化を妨げ、ポリウレタン樹

脂の物性低下を引き起こす。PO 重合時のモノオール生成機構については、既にいくつかの文献¹⁶⁻²¹⁾に報告されており、Figure 1.6 に示す副反応である PO の異性化反応により生成すると考えられている。ポリオール中のモノオール量は、JIS K 1557 に従ってポリオールの総不飽和度を測定することによって決定され、総不飽和度は、ポリオール 1 g あたりの mg 不飽和当量(以下 meq/g で示す)で表される。アルカリ触媒の場合、使用するアルカリ金属イオン半径が大きくなるに従ってポリオール重合末端のイオン対のフリーイオン性が増し、PO の開環重合が促進され、PO のメチル基の水素引き抜き反応が抑制されると推定されており、水酸化カリウムよりもイオン半径が大きな水酸化セシウム (CsOH) を触媒として使用することで、ポリオール中のモノオールの発生が低減し、軟質ポリウレタンフォームの湿熱圧縮永久歪の値が向上したとの報告がなされている²²⁾。Figure 1.7 に水酸化カリウムおよび水酸化セシウムを重合触媒とし、グリセリンを開始剤とした PPG の分子量と総不飽和度(USV)の関係を示す²³⁾。

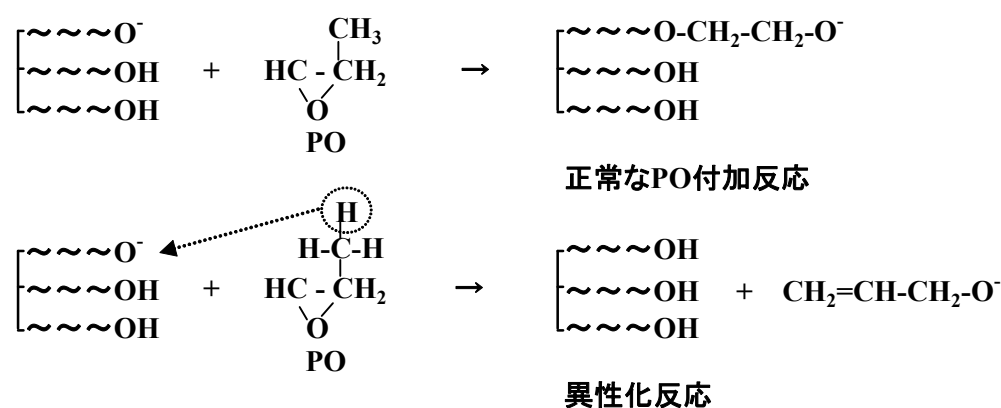


Figure 1.6 PO 重合時の副反応機構 (PO の異性化反応)

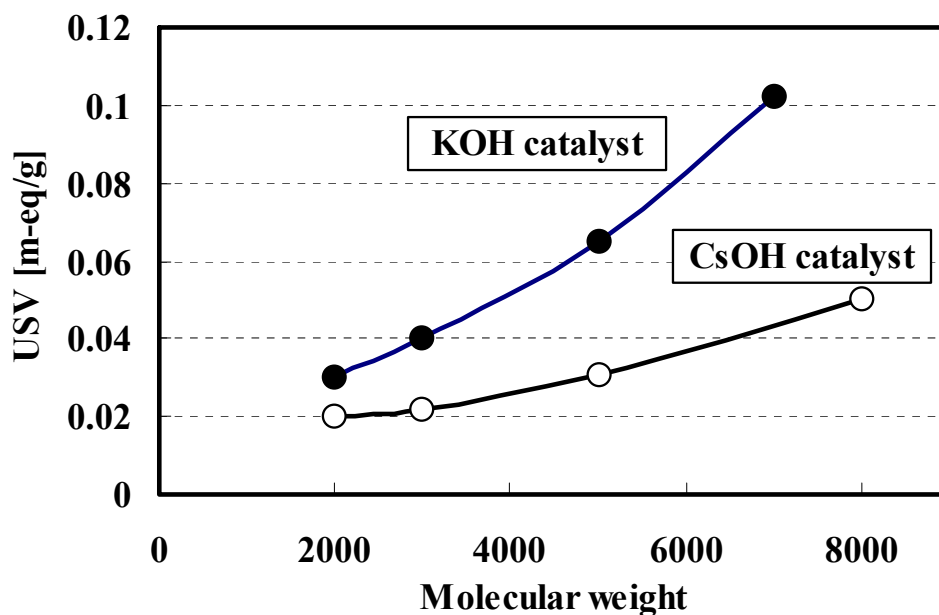


Figure 1.7 PPG 分子量と総不飽和度の関係

1.2.5 複合シアン化物錯体触媒

複合金属シアン化物錯体（DMC）は、約 40 年以上前に PO 重合時のモノオール生成量を大幅に低減できる重合触媒²⁴⁻²⁶⁾として、米国の General Tire and Rubber Company の研究者によって開発されたが、性能と製造コストの折り合いがつかず、工業的には使用されていなかった。DMC 触媒の基本構造を Figure 1.8 示す。



[Ligand]

Dimethyl ether of ethyleneglycol (glyme), Dimethyl ether of diethyleneglycol (diglyme), 1,4 dioxane, etc.

Figure 1.8 DMC 触媒の基本構造

市場からのウレタン製品の高性能化要求に伴い、1980 年代後半から、再び DMC 触媒を用いた重合技術が注目され始めた。DMC 触媒はモノオール生成量を大幅に低減し、従来のアルカリ触媒では不可能であった分子量 10000 以上の超高分子量ポリオールの合成を可能にした。PPG 分子量と総不飽和度の関係を Figure 1.9 に、KOH 触媒との活性を比較したデータを Figure 1.10 に示す。

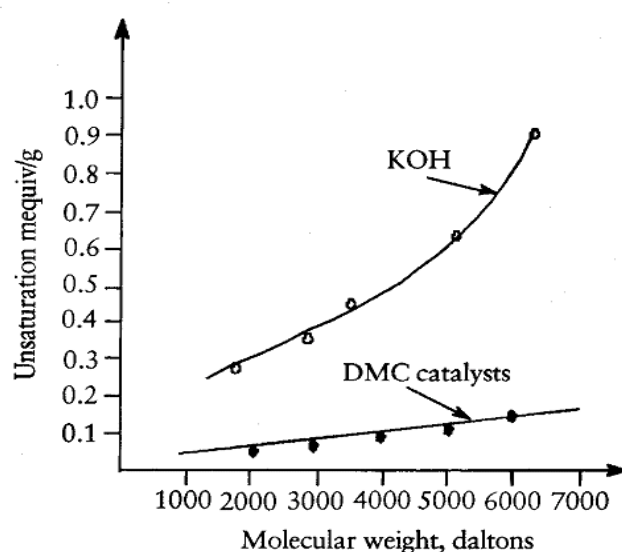


Figure 1.9 PPG 分子量と総不飽和度の関係

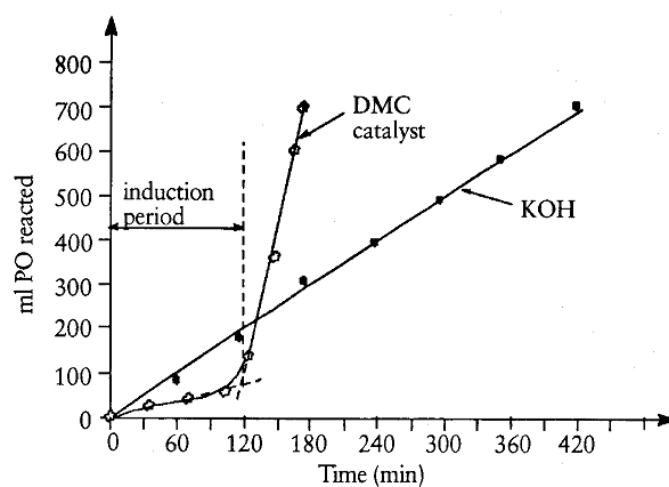


Figure 1.10 PO に対する重合活性の比較

また、近年 DMC 以外にも、PO 重合時のモノオール生成量を低減できる触媒として、アニオン重合で反応が進むフォスファゼン化合物も提案されている。Figure 1.11 にフォスファゼン触媒の基本構造を示す。DMC 触媒、CsOH 触媒、およびフォスファゼン触媒の PO に対する重合活性を測定したところ、モノオール生成抑制に有効な CsOH 触媒の 8.7g/mol・min、フォスファゼン触媒の 490 g/mol・min に対し、DMC 触媒は 2100 g/mol・min の触媒活性を有することが報告されており^{27,28)}、ポリオールの生産性向上にも有効であることがわかる。

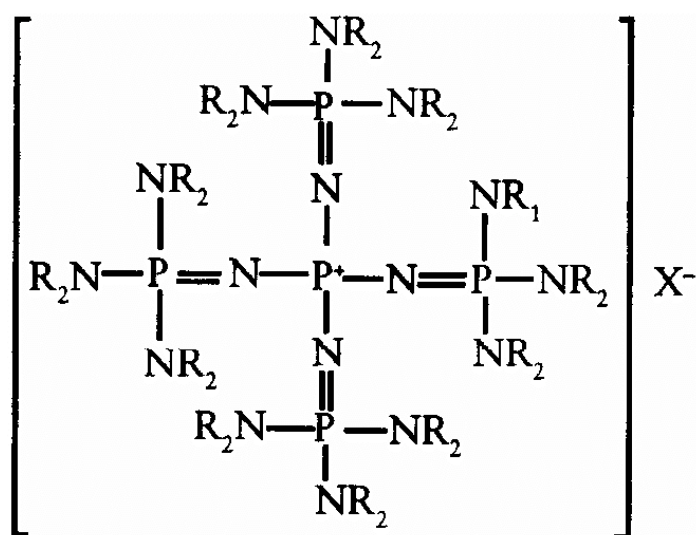


Figure 1.11 フォスファゼン触媒の基本構造

1.2.6 イソシアネート

イソシアネートは反応性にとみ、活性水素を有する化合物と反応する。これは、電子密度が小さいイソシアネート基の炭素原子にアミン、フェノール、アルコール、カルボン酸、水のような求核試薬が攻撃することにより起こると考えられてきた。また、トルエンジ

イソシアネート (TDI) やジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 等の芳香族イソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) やイソホロンジイソシアネート (IPDI) に代表される脂肪族イソシアネートに比較して反応性が高く、ポリウレタンフォームの成形方法であるワンショット法に最適である。イソシアネートの代表的な反応を **Figure 1.12** に示す。

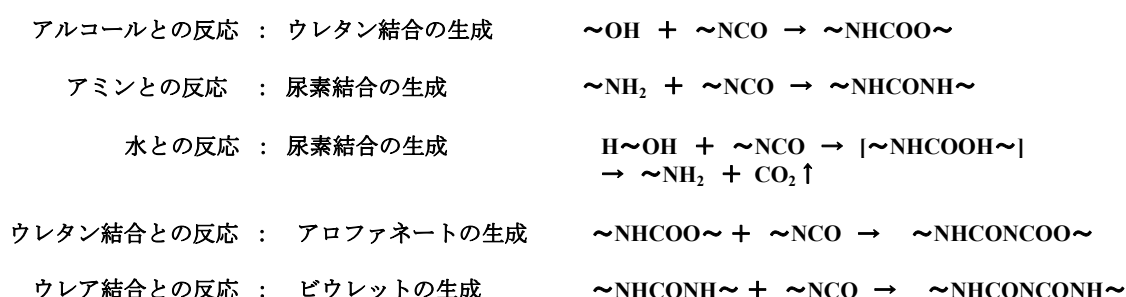


Figure 1.12 イソシアネートの反応スキーム

次に、フォームに使用される代表的なイソシアネート TDI-80 と MDI の構造を Figure 1.13 に示す。TDI-80 は、2,4-TDI と 2,6-TDI のモル比率が、80 対 20 の比率で存在する混合物で、単核構造に 2 個のイソシアネート基を有するために、活性水素を持った化合物との初期の反応性が高い。2,6-体は、メチル基による立体障害を受けるために 2,4-体よりも反応性は低い。分子の対称性が高いためにポリマー構造から見て、力学的物性には優れている。また MDI は、アニリンとホルムアルデヒドの縮合反応により得られたジアミノジフェニルメタンをホスゲン化することにより得られるが、ジアミノジフェニルメタンを合成する際に、2 核体以外の多核体も生成する。ポリウレタンフォームの分野では、これらは混合物として使用されている。TDI に比較して蒸気圧が低く、安全衛生上取り扱いが容易であるこ

とから、広くポリウレタン製品に用いられている。一般的には TDI-80 は軟質ポリウレタンフォームに、MDI は半硬質、硬質ポリウレタンフォームに用いられている²⁹⁻³¹⁾。

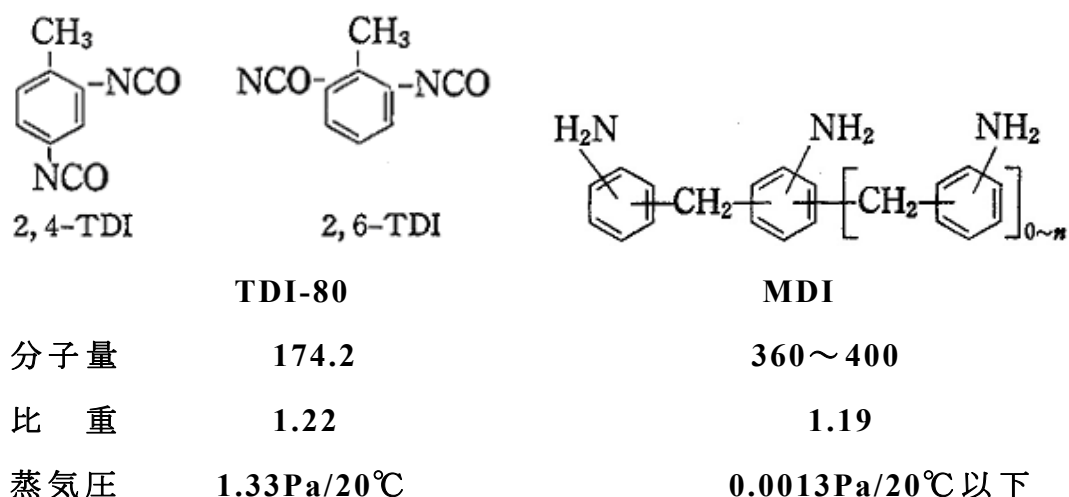


Figure 1.13 TDI-80 および MDI の化学構造および性状

1.2.7 ウレタンフォーム用発泡剤

従来はウレタンフォーム用発泡剤として、人体に対する毒性、および燃焼性の無い、CFC-11 を代表とするクロロフルオロカーボンが使用されてきた。しかしながら、1974 年の米国カリフォルニア大学のローランド教授が、オゾン層破壊のメカニズムを発表したことに端を発するオゾン層保護対策により、1987 年に「オゾン層破壊物質に関するモントリオール議定書」が採択され、発泡剤に使用されていたクロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）の使用規制が始まった。特定フロンの CFC が、1995 年末までに全廃され、次いで HCFC の規制が始まっている。モントリオール議定書に基づく HCFC の規制スケジュール及び、日本における

HCFC 削減目標を Figure1.14、1.15 に示す³²⁾。ポリウレタンフォームの分野では、発泡剤としての CFC や HCFC は、家具や自動車シートに使用される軟質ポリウレタンフォームや椅子の肘掛、自動車のステアリングに使用されているインテグラルスキンフォーム、冷蔵庫や断熱材として使用される硬質フォームに多用されてきた。

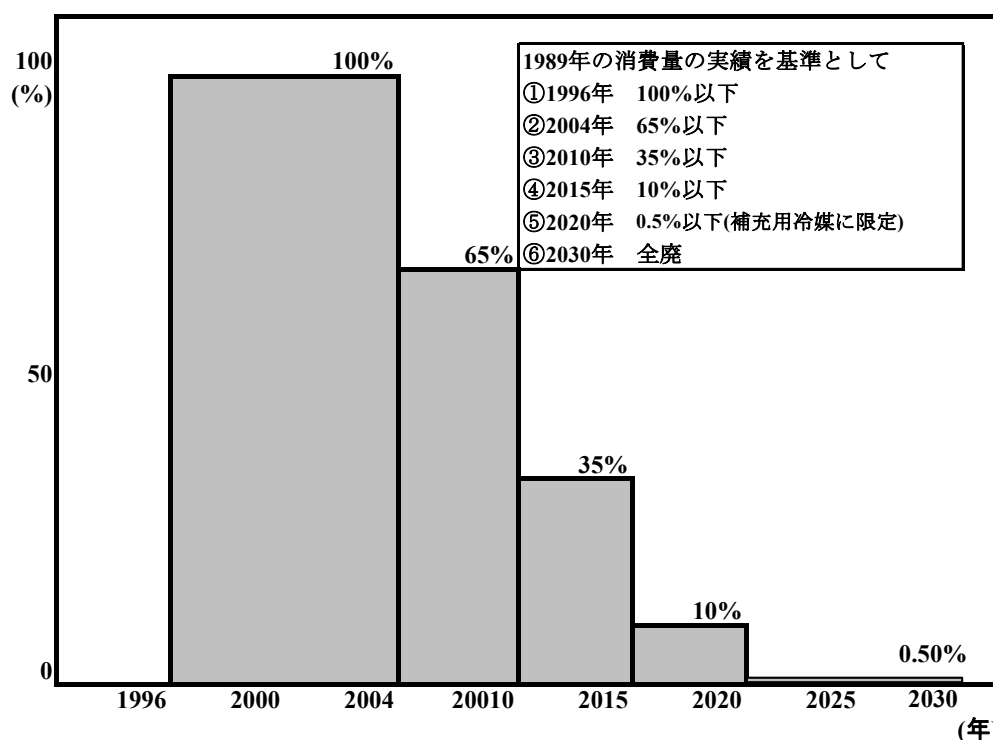


Figure 1.14 モントリオール議定書に基づく HCFC の規制スケジュール

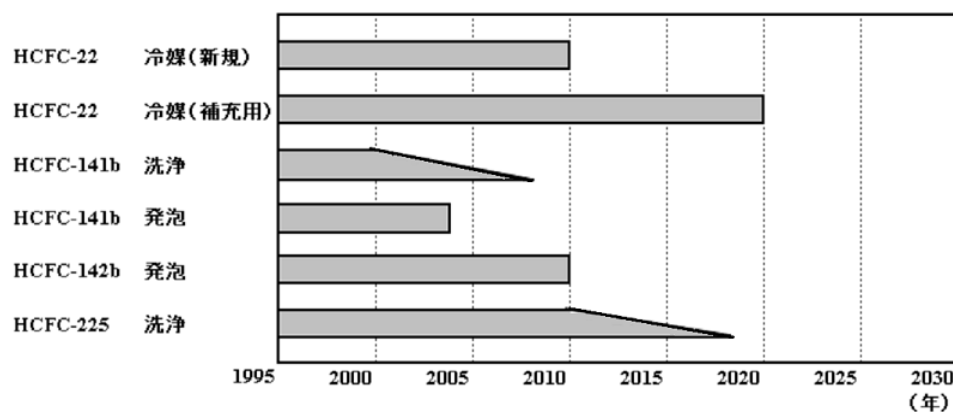


Figure 1.15 日本における HCFC 削減目標(1996 年 3 月化学審議会答申)

また、反応射出成形法などで成形される自動車バンパー表皮材等のシステムにも、システム液の低粘度化、成形品の寸法収縮率調整用に使用されてきた。軟質フォーム分野では、分子量 3000 の 3 官能 PPG と TDI を組み合わせ、100℃以上の高温でキュアを行うホットモールドの分野に於いて、水発泡によるフォームの弾性率低下が問題となり、PPG 構造の最適化により課題は克服されたが³³⁾、その後、分子量 6000 の高分子量 3 官能 PPG と MDI、もしくは MDI/TDI をブレンドしたイソシアネートと、発泡剤としてイソシアネートと反応して二酸化炭素を発生する水を用いたコールドキュアフォームが主流となり、自動車シート用フォーム分野の発泡剤問題は解決された。しかしながら、発泡剤の物理的な性質を利用して成形を行うインテグラルスキンフォームの分野では、水発泡によるスキン層の形成は困難と考えられていた。硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としては、当初 CFC-11 が使用されていたが、上記規制により HCFC-141b に変更された。その後、2003 年末迄の発泡材用 HCFC-141b の生産・輸入の禁止を受け、HFC-245fa 等を用いた新たな処方開発が行われてきた。一方、モントリオール議定書では規制されていないハイドロフルオロカーボン（HFC）に関しても、1997 年に地球温暖化対策に関する京都議定書において温室効果対象物質に指定され、ペンタン類またはオール水発泡への切り替え検討も行われている。日本の電気冷蔵庫業界はノンフロン化を推進しており、HCFC-141b の後継発泡剤としてシクロペントンを採用し、切り替えを進めてきた。同様に、工場で製造される断熱ボードにも、一部のメーカーでは発泡剤としてシクロペントンを採用しているが、シクロペントンは可燃性物質なので防爆設備等の投資が必要である。スプレー発泡などの現場発泡では可燃性の問題からシクロペントンの採用は難しく、発泡剤として HFC-245fa と HFC-365mfc をブレンドする方法が採用され

ている。各種発泡剤の構造および特性を Table 1.2³⁴⁾に示す。

Table 1.2 発泡剤の性能比較

	CFC-11	HCFC-141b	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFC-134a	シクロペンタン
化学名	トリクロロフルオロメタン	1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン	1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン	1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン	1,1,1,2-テトラフルオロエタン	シクロペンタン
化学式	CCl_3F	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	C_5H_{10}
分子量	137.4	117.0	134.1	148.1	102.0	70.1
沸点 (°C)	23.8	32.0	15.3	40.2	-26.5	49.3
爆発限界(VoL %)	None	7.6-17.7	None	3.5~9.0	None	1.4~9.4
オゾン破壊係数 (ODP)	1.00	0.11	0	0	0	0
地球温暖化係数 (GWP : 100年)	4600	700	950	890	1300	0
ガス熱伝導率(25°C, mW/mK)	0.009	0.010	0.011	0.010	0.012	0.012

発泡剤の変更は、ポリオール/イソシアネートへの相溶性、熱伝導率、難燃性、寸法安定性等、原料組成の選定に大きな影響を与えており、Bogdan らにより、発泡後の硬質ポリウレタンフォームに残存する発泡剤の定量化手法の確立も検討されている^{35,36)}。近年、HFC-245fa が HCFC-141b の代替発泡剤に選定されたことに伴い、処方最適化の為に各種工夫がなされてきた。Stewart らは、スプレー発泡用に補助発泡剤として使用する水の添加量を増やす為に、低水酸基価、低粘度のマンニヒポリオールを提案している³⁷⁾。また、界面活性剤を主成分とする添加剤を併用することで、HFC-245fa のポリオールシステムへの相溶性が向上し、その結果として発泡の核が均一に分散し、セルが等方化して発泡密度を維持したまま HFC-245fa の添加量を削減できるとの報告もある³⁸⁾。一方、発泡剤の変更により、難燃性の低下が懸念される硬質ポリウレタンフォームに於いても、ポリエステルポリオールの増量により難燃性の保持と物性（「寸法安定性」「圧縮強度」「脱型時間」）低下を防ぐ目的で、HFC-245fa 発泡用に、従来のポリエステルポリオールよりも低粘度で、かつ多官能なポリエステルポリオール、および、ハイドロカーボン発泡用に

シクロペンタンとの相溶性を向上させた多官能ポリエステルポリオールも提案されている³⁹⁾。

1.2.8 完全水発泡

完全水発泡は HFC 発泡、ハイドロカーボン発泡に比較してオゾン破壊係数 (ODP)、温暖化係数 (GWP) の値も 0 で、可燃性も無く優れた発泡剤であるが、イソシアネートと反応して生じる二酸化炭素のガスとしての熱伝導率の高さや、尿素結合に由来するフライアビリティや不十分な接着強度と言った問題点を抱えている。これらの問題点を解決する為に、Murayama らは、マレイン酸エステルを用いて、Figure 1.16 に示したスキームで反応系内に取り込み、フライアビリティと接着強度の改善に成功している⁴⁰⁾。

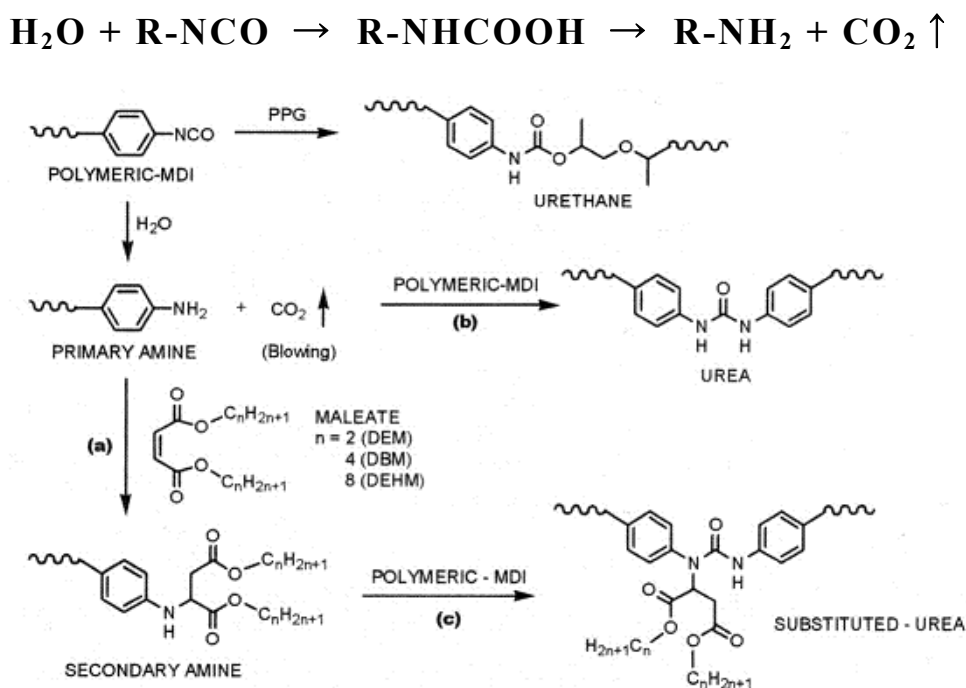


Figure 1.16 マレイン酸エステルで変性した水発泡
硬質ポリウレタンフォームの反応スキーム

1.2.9 その他の副資材

ウレタンフォームの発泡成形を行うためには、反応を促進するための触媒、気泡を整えるための整泡剤が配合処方中に必要となる。1958年に1,4-ジアザ-2,2,2-ビスクロオクタン（トリエチレンジアミン）が触媒として発見されたことにより、ポリオールに触媒、整泡剤、発泡剤を加えた配合処方とイソシアネートを一度に反応させるワンショット成形が可能となり、ポリウレタンフォームの用途が大きく広がった。トリエチレンジアミンの化学構造を Figure 1.17 に示す。第3級アミン触媒の活性は、塩基性が高いほど、またアミノ基の電子対に対する立体障害が小さいほど高い。トリエチレンジアミンは、窒素原子上の非共有電子対まわりの立体障害が小さく、求核性が著しく高いためにウレタン化触媒としては最適の構造をしていると考えられる³⁾。

また、ウレタンフォーム発泡に用いられる整泡剤は、Figure 1.18 に示すシリコン化合物が一般的である。化学構造はジメチルポリシロキサンとポリエーテルポリオールのブロックコポリマーであり、化学構造中のシロキサンユニットが表面張力の低下に寄与し、ポリエーテルポリオールユニットがポリオールの溶解性に寄与すると考えられている。整泡剤の化学構造を使用するポリウレタン原料にあわせて調整することで、原料の均一分散、泡の安定化が最適化され、安定したセルを持つポリウレタンフォームが得られる⁴¹⁾。

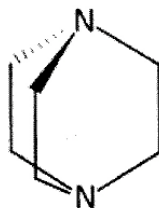


Figure 1.17 1,4-ジアザ-2,2,2-ビスクロオクタンの化学構造

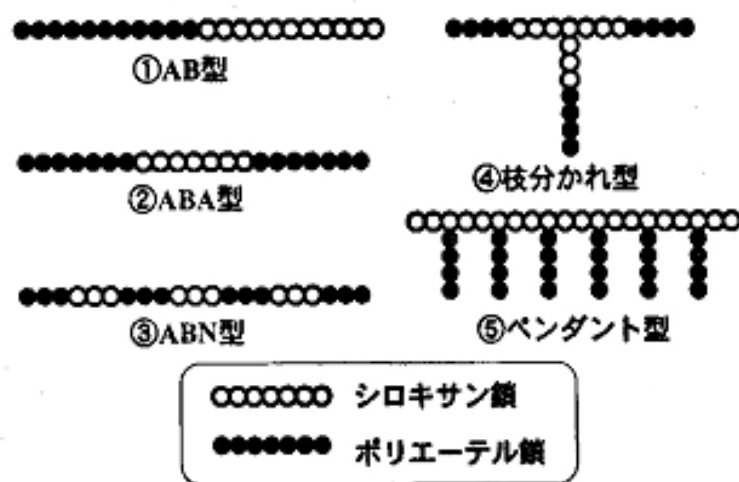
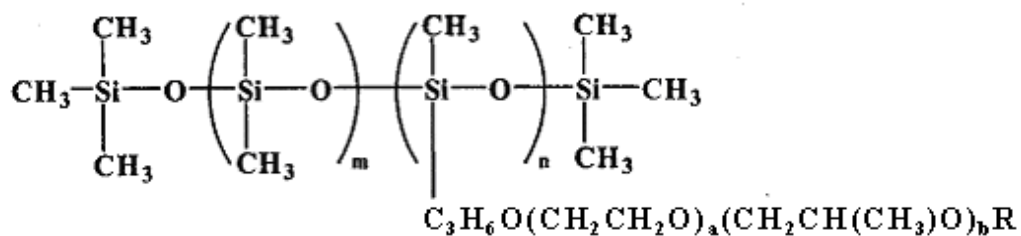


Figure 1.18 シリコーン整泡剤の化学構造

1.2.10 インテグラルスキンプォーム

インテグラルスキンプォーム（以下 ISFと略す）は、エラストマーであるスキン層とフォームであるコア部を同時に成形するプロセスである⁴²⁾。そしてそれらの製品は、自動車部品や家具に広く使用されている。一般的には、緻密なスキン層を有するインテグラルスキンプォームの製造には、物理発泡剤としての有機溶剤の使用が不可

欠と考えられており、スキン層形成のプロセスに関しては、データを収集した後に、動的数学モデルを用いたコンピューターシミュレーションを用いて解析を行う試みもなされていた⁴³⁾。スキン層形成のプロセスは、金型への吸熱と発泡圧による発泡剤の凝集温度上昇の相互作用によって制御されていることが明らかにされた⁴⁴⁾。さらには、ISFのための反応射出成形における発泡プロセスのシミュレーションも行われてきた⁴⁵⁻⁴⁹⁾。

1987年の5種類のクロロフルオロカーボン（CFC）の廃絶に関するモントリオール議定書の締結以来、多くの国々が代替技術の開発に注力してきた。ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)への代替、特にHCFC-141bへの代替は比較的簡単ではあったものの、発泡剤としてのHCFC-141bの使用もまた、オゾン破壊係数(ODP)を有するとの問題により、2003年末で廃止となった。またハイドロフルオロカーボン(HFC)に関しても、地球温暖化の問題に関連して、高い地球温暖化係数（Global Warming Potential：GWP）が指摘されている。そのために、ISF用発泡剤の最終目標として、水発泡による技術の確立が要望されている。

1.2.11 自動車シート用軟質ポリウレタンフォーム

軟質ポリウレタンフォームは、自動車シートクッション用素材として用いられてきた。1960年の初めに、金型中にウレタンシステム液を注入、発泡させてある一定時間、硬化させることで金型の内面形状に沿った成形体を得る技術が確立された。それまでは、スラブ発泡したフォームを裁断、接着して所定の形状を作成していたが、この技術の確立により、生産性を飛躍的に向上させた表面形状デザインの選択幅も広がった⁵⁰⁾。近年、自動車の基本性能と装備の充実に

より、自動車室内での「快適性」「乗り心地」に対する消費者の要求が高まってきている。特に、シートクッションにおいては、シートと人体の共振振動数が接近すると、車酔い、疲労感が促進される原因とされている。人体各部への振動特性は、2～4Hz は乗員の上下動によるヒョコヒョコ感、4～8Hz は腹部への圧迫、8Hz～は大腿部へのゴツゴツ、ブルブル、ビリビリ感として伝達される為⁵¹⁾、あらゆる路面での走行を考慮すると、周波数全域で、振動伝達率を小さくする為のシートクッション用フォームが要望されていた。

Figure 1.19 に、自動車シート用軟質フォームの振動伝達特性と人体に対する影響を示す。

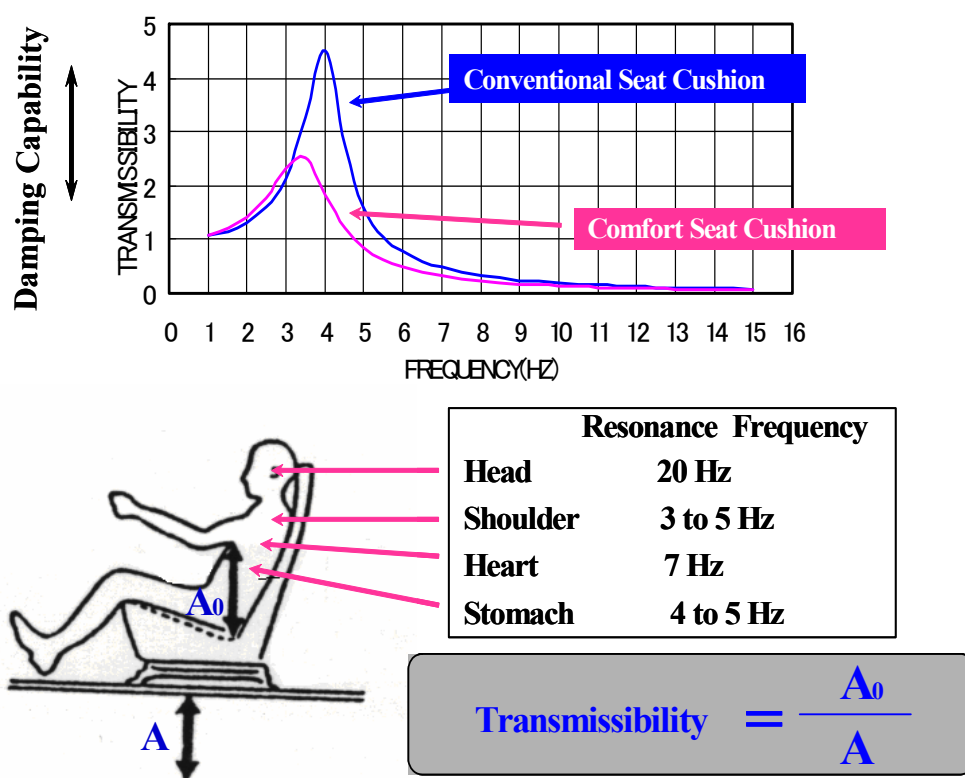


Figure 1.19 自動車シート用軟質フォームの振動伝達特性と人体に対する影響

自動車シートクッションの乗り心地性能は、大きく分けて3つの要

素から構成されている。1点目は、乗員に対する着座姿勢のサポートに関する静的特性である。2点目は、道路表面から車体を通して伝わる振動の吸収であり、3点目はフォーム自体の耐久性である。配合的な手法により、高弾性樹脂と高活性シリコン整泡剤を併用し、ウレタンフォームの通気度を低減させることで、フォーム中のセルがエアダンパー的な効果を担い、位相ずれから低周波の振動を吸収させる方法等も試みられたが、シートクッションの形状（特に厚みの不均一性）等の影響により、過度の低通気度化による耐久性の悪化収縮変形等の問題を招き易く、生産上実用向きではなかった。現在も、上記乗り心地性改善の理論に基づいた研究が続けられている。

1.2.12 反応射出成形

RIM（Reaction Injection Molding）法とは、ウレタン、ウレア^{52,53)}、ナイロン、エポキシ、ジシクロペンタジエン⁵⁴⁾等の熱硬化及び熱可塑性樹脂の成形方法であり、Figure 1.20 に示すように「主たる2種類以上の低分子量、低粘度の液を圧力下で混合室に導き、衝突混合させて密閉金型中に射出することを特徴とする射出成形方法で、液成分は化学的に高活性で、金型の中で急速に反応して弾性または剛直に富む高分子を形成するもの」と定義づけられており⁵⁵⁾、日本では反応射出成形とよばれている。

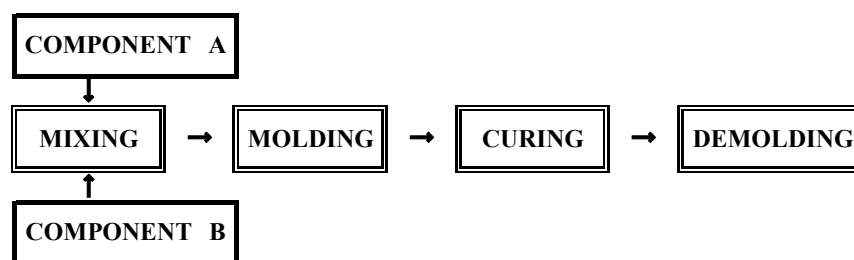


Figure 1.20 反応射出成形（RIM）プロセス

近年、その硬化挙動についてはコンピューターシミュレーションによる解析が試みられている⁵⁶⁻⁵⁹⁾。1977年にLudwicoらによって、ポリウレタン RIM エラストマーの耐熱性、生産性を向上させる目的で、鎖延長剤として従来から用いられてきたエチレングリコールなどの短鎖ジオールの代わりに、芳香族ジアミンを用いるポリウレタンウレア RIM エラストマーが開発され、自動車のバンパーをはじめとする各種自動車部品に使用されてきた⁽⁶⁰⁾。また、更なる高生産性を求め、ポリオキシプロピレングリコールの末端をアミノ化した変性ポリアミンを用いるポリウレタン RIM 材料も開発された。耐熱性の指標であるヒートサグの値も飛躍的に改善され、自動車製造ラインでのオンラインペイントの可能性も示されたが、反応性があまりにも速く、大吐出量の高圧発泡機でなければ製品の成形が困難で、設備投資が必要である。各種 RIM 材料の特徴を Table 1.3 に示す^{61,62)}。

Table 1.3 各種 RIM 材料の特徴

ポリオール 鎖延長剤	PPG エチレングリコール	PPG 芳香族ジアミン	変性ポリアミン 芳香族ジアミン
注入時間(sec)	<3	<1.5	<1.2
脱型時間(sec)	40-50	20-30	5-20
製品密度(g/cm ³)	1.11	1.03	1.04
曲げ弾性率(Mpa)	230	247	230
引張強度(Mpa)	20	21	22
伸び (%)	225	290	260
ヒートサグ [*] (mm) 120°C X 1hr	20	5	1

ポリウレタンウレア RIM エラストマーは、Figure 1.21 に示すようにイソシアネートと鎖延長剤が反応してできたハードセグメントと

ポリエーテル鎖からなるソフトセグメントが相分離した構造をしており、この相分離構造が物性に大きな影響を与える⁶³⁾。

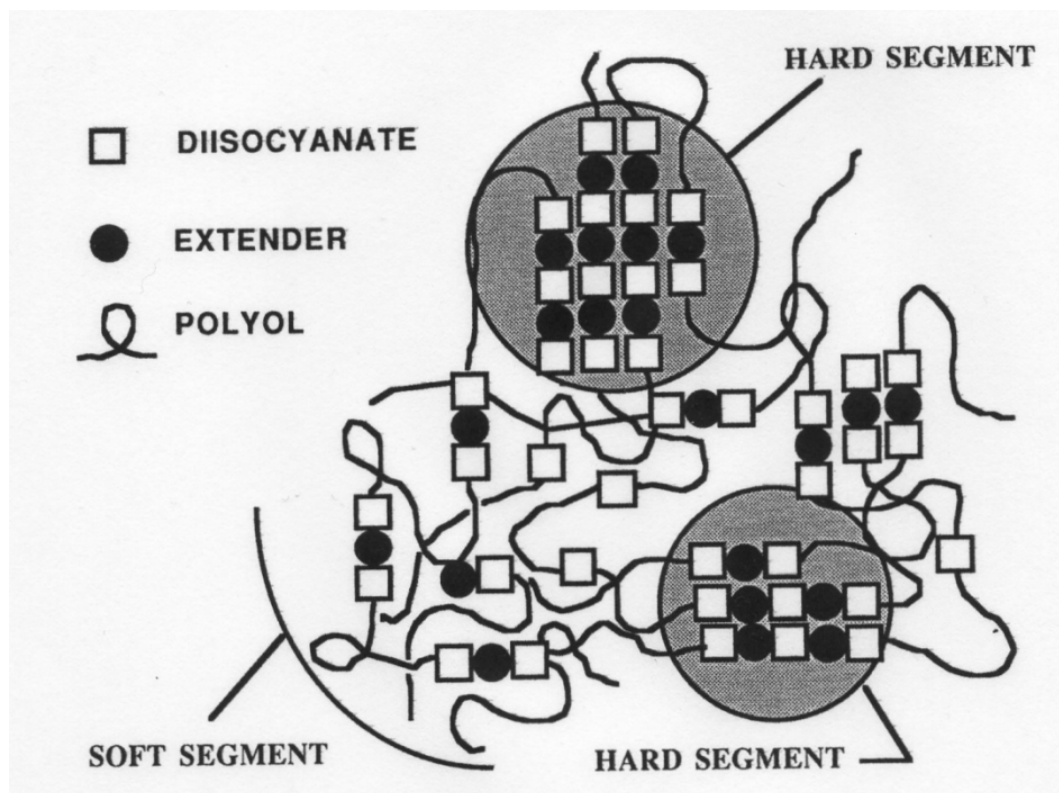


Figure 1.21 セグメントポリウレタンウレアの相分離構造

近年、日本の自動車部品は、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン等への転換が進み、大型・中型部品へのポリウレタンウレア RIM 製品の応用例は見られなくなったが、欧米では、自動車分野のみならず、建築資材分野、医療分野、スポーツ・レジャー分野へのポリウレタンウレア RIM エラトマーの用途が未だに広がっている^{64~66)}。

1.3 本研究の概要

本研究では、PPG 中に含まれるモノオール量を極限まで削減した

PPG を合成し、合成した PPG 及びそれらを基材としたポリウレタンフォームの構造と物性の関係を調べた。

第2章では、新規ポリプロピレングリコールを基材とする代替フロン発泡インテグラルスキンフォームの物理特性について調べた。代表的な発泡剤であったトリクロロフルオロメタン (CCl_3F : CFC-11) の代替発泡剤として、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (CHCl_2CF_3 : HCFC-123) と 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$: HCFC-141b) を使用するための検討を行い、PPG構造の制御による代替発泡剤のポリウレタン樹脂への膨潤性抑制について論じた。

第3章では、完全水発泡インテグラルスキンフォームの合成と物理特性について調べた。物理発泡剤である HCFC、HFC の代わりに化学発泡剤である水発泡への転換を検討し、PPG 中のモノオール含有量を極端に少なくすることで PPG の実質官能基数を向上させて、スキン層形成の可能性を論じた。

第4章では、自動車シートの乗り心地を静的特性、動的特性、耐久性の観点から評価した。自動車シート用フォームの原料となる PPG 中のモノオール量を極端に減らす事で、生成するポリマーの分子量およびポリマー中の架橋密度が増加して、上記特性が大きく改善することについて論じた。また、フォームの動的特性におけるバネーダッシュポットモデルの検証を行った。

第5章では、アミン鎖延長剤、低モノオール PPG を基材とするポリウレタンウレタ RIM エラストマーを力学物性、動的粘弾性挙動、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察により調べ、モノオール量を大幅に減らした PPG を用いることで、ポリウレタンウレタ RIM エラストマーの高次構造が変化し、機械物性を大きく改善できる可能性について論じた。

最後に、本研究の総括を行った。

文 献

1. A.Wurtz, *Ann.*, 71, 326, (1849)
2. O.Bayer, *Angew Chem.*, A59, 275, (1947)
3. A.Farkas, *J.Ame.Chem.Soc.* 82, 642, (1960)
4. A.Farkas, *Ind.Eng.Chem.*, 51, 1299, (1959)
5. R.B.Turner *et al.*, *Advances in Urethane Sci. & Tech.*, 11, 1-67 (1992)
6. N.C.Hilyard, “MECHANICS OF CELLULAR PLASTICS”
Applied Science Publishers Ltd., Great Britain, (1982) Chapter 1, 44
7. 岩崎和夫, “各種高分子の発泡成形技術”, 技術情報協会, (1993)
p.24-47
8. 日本ウレタン工業協会 技術資料, (2008)
9. *ibid.*
10. 経済産業省化学工業統計, (2006)
11. 松永勝治 監修, “最新ポリウレタン材料と応用技術”,
シーエムシー出版, (2005) p.24
12. 柴田満太, 斉藤政博, 秋本新一, “アルキレンオキシド重合体”,
海文堂出版, (1990) p.12
13. 特開 2002-105145 (2002)
14. 特開 2002-308920 (2002)
15. 松永勝治 監修, “最新ポリウレタン材料と応用技術”,
シーエムシー出版, (2005) p.27
16. L.E.St.Pierre and C.C.Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3432 (1956)
17. J.Dege, R.L.Harris and J.S.Mackenzie, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 3374
(1959)

18. D.M. Simons and J.J. Verbanc, *J. Polymer Sci.*, 44, 303 (1960)
19. G.W. Gee, C.E. Higginson, K.J. Taylor and H.W. Trenholme,
J. Chem. Soc., 4298 (1961)
20. E.C. Steiner, R.R. Pelletier and R.O. Truvs, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4678
(1968)
21. S. Sato, M. Saito and K. Miura., *J. Chem. Soc. Jpn*, 69, 501 (1966)
22. S. Kozawa, N. Kunii, T. Doi and Y. Jitsugiri, *Reports Res. Lab. Asahi
Glass Co., Ltd.*, 31[2] 99 (1981)
23. 和田浩志, 日本接着学会誌, 40, 272 (2004)
24. R.J. Herold, R.A. Livigni, *Advan. Chem. Ser.*, 128, 208 (1973)
25. R.J. Herold, *Macromol. Syn.*, 5, 9 (1974)
26. R.A. Livigni, R.J. Herold, O.C. Elmer and S.L. Aggarwal, ACS
Symp. Ser., 6, 20 (1975)
27. 特開平 11-60675 (1999)
28. 特開平 11-106500 (1999)
29. 岩田敬治 監修, “ポリウレタン樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社,
(1986) p.74-76
30. “ポリウレタン応用技術”, 株式会社シーエムシー, (1993) p.8-11
31. 岩田敬治, “ポリウレタン樹脂”, 日刊工業新聞社 (1969) p.11-18
32. ウレタン原料工業会編, “ポリウレタン原料工業の概容〔第四版〕”,
(2005) p.72
33. T. Sato, F. Nakamura, and O. Kondo, Proceedings of the Fourth
International Pacific Conference on Automotive Engineering, 299,
(1987, Melbourne), 1-8.
34. 松永勝治 監修, “機能性ポリウレタンの基礎と応用”,
シーエムシー出版 (2000) p.33
35. M. Bogdan, J. Welch, and R. Dubey, Proceedings of the Polyurethane

- Technical Conference and Trade Fair,(October 17-19, 2005,
Houston,TX.)314-325
36. M. Bogdan, J. Welch, and R. Dubey, Proceedings of the Polyurethane
Technical Conference and Trade Fair,(September 25-27, 2006, Salt
Lake City, Utah.)587-594
 37. R. D. Stewart, and R.L.Zimmerman, Proceedings of
POLYURETHANE EXPO (October 13-16, 2002. Salt Lake City,
Utah.)601-607
 38. G.D.Andrew,G. Zarkov and T. Panitzsch, Proceedings of the
Polyurethane 2006 Technical Conference (September 25-27, 2006,
Salt Lake City, Utah.)91-103
 39. J. Luna, D. Shieh, and A. D. Leon, Proceedings of the Polyurethane
2006 Technical Conference (September 25-27, 2006, Salt Lake City,
Utah.)71-83
 40. S.Murayama, K. Fukuda, T. Kimura, and T. Sasahara, Proceedings of
the Polyurethane 2004 Technical Conference (October 18-20, 2004,
Las Vegas, Nevada.)402-408
 41. 松永勝治 監修,“最新ポリウレタン材料と応用技術”, シーエム
シー出版,(2005)p.104-105
 42. H.Wirtz, *J.Cell.Plast.*,5,304(1969)
 43. G.A.Cambell, *J.Applyd.Poiym.Sci.*,16,1387(1972)
 44. G.A.Cambell, *J.Applyd.Poiym.Sci.*,16,1735(1972)
 45. H.Yokono, S.Tsuzuku, Y.Hira,M.Gotoh, and Y.Miyano,
Polym.Eng.Sci.,25(15),959(1985)
 46. H.Yokono, S. Tsuzuku, S.Nakamura, M.Gotoh, and Y.Miyano, *Zairyo*
33(370),148(1983)
 47. A.J.Rojas, J.H.Marciano, and J.J.Williams, *Polymer*,23,1489 (1982)

48. J.H.Marciano, M.M.Reboredo, A.J.Rojas, and J.J.Williams,
Polym.Eng.Sci.,26(11),717(1986)
49. V.K.Gupta, and D.V.Khakhar, *Polym.Eng.Sci.* ,39(1),164(1999)
50. 岩田敬治 監修,“ポリウレタン樹脂ハンドブック”,
日刊工業新聞社, (1986)p.178
51. 自動車技術会編：新編自動車工学便覧,第2編
52. D.G.Schlotterbeck, G.Matzke, P.Horn, and H.U.Schmit, Proceedings
of the SPI 31st Annual Technical/Marketing Conference (October
18-21,1988, Philadelphia, Pennsylvania) 298
53. E.F.Cassidy, E.Huygens, and J.V.Assche, Proceedings of the SPI 32nd
Annual Technical/Marketing Conference(October 1-4, 1989,
San Francisco, California) 297
54. L.Matejka, C.Houtman, and C.W. Macosko, *J. Appl. Polym.*
Sci.,30,2787(1985)
55. Roobol,N.R, SPE Tech. Paper, 21, 236 (1975)
56. R.N.Anturkar, *Polym. Eng. and Sci.*, 34, 19, 1450 (1994)
57. Y.Wen, D.D.Reible, and J.R.Collier, C.H.Chen, *Polym. Eng.*
Sci.,34,1393 (1994)
58. Y.Wen, D.D.Reible, J.R.Collier, and C.H.Chen, *Polym. Eng.Sci.*,
34,1401 (1994)
59. D.S.Kim, M.A.Garcia, and C.W.Macosko, Intern. Polym. Processing,
(1998) 162
60. W.A.Ludwico, R.P.Taylor, SAE Tech. Paper, 770836 (1977)
61. C.M.Malezko, *et al*, Proceedings of the Polyurethane World congress
(September 24-26, 1991, Nice, France) 669
62. J.J.Hemphill, and R.P.Taylor, SAE Tech. Paper, 770836 (1990)
63. R.E.Camargo, C.W.Macosko, M.V.Tirrell, and S.T Wellinghoff,

Polmyer 26, 1145 (1985)

64. 舊橋 章,工業材料,54,7,80(2006)

65. 舊橋 章,工業材料,55,2,96(2007)

66. 舊橋 章,工業材料,55,3,86(2007)

第2章 新規ポリプロピレングリコールを基材とする

代替フロン発泡インテグラルスキンフォームの物理特性

2.1 緒 言

インテグラルスキンフォーム（以下ISFと略す）は、エラストマーであるスキン層とフォームであるコア部を持つフォームである¹⁾。緻密なスキン層形成のためには、物理発泡剤としての有機溶剤の使用が不可欠であり、人体に対する安全性が高く、燃焼性を持たず、適切な沸点を有する液体（23.8℃）で、工業的に入手が容易なクロロフルオロカーボン化合物（以下CFCと略す）であるトリクロロフルオロメタン（ CCl_3F ：以下CFC-11と略す）が使用されてきた。しかしながら、大気中に放出されたCFCは紫外線によって分解し、塩素ラジカルが発生する。この塩素ラジカルがオゾン进行を分解し、酸素分子と一酸化塩素ラジカルになる。この時発生した一酸化塩素ラジカルは再度オゾンと反応し、塩素ラジカルへと戻る。このサイクルが繰り返されることによってオゾン層が破壊されるメカニズムが明らかとなり、1987年のモントリオール議定書の締結により、1999年までに、5種類のCFC50%を廃絶する事が決定され、1989年に最初の規制が始まり、多くの国々が代替発泡剤を使用したインテグラルスキンフォーム製造のための技術開発に注力してきた。水は、硬質ポリウレタンフォームや軟質ポリウレタンフォームの分野では、一般的な発泡剤²⁻⁴⁾であり、Figure 2.1に示すようにイソシアネートと反応して CO_2 を発生する。Figure 2.2に、CFC-11と水を発泡剤として用いた際のISFの概念図を示す。ISFの分野では、水の発泡剤としての使用は、二酸化炭素が金型表面では凝集しないために緻密なスキン層を形成させるこ

とは理論的には難しく、困難と考えられていた⁵⁾。



Figure 2.1 Reaction between isocyanate and water

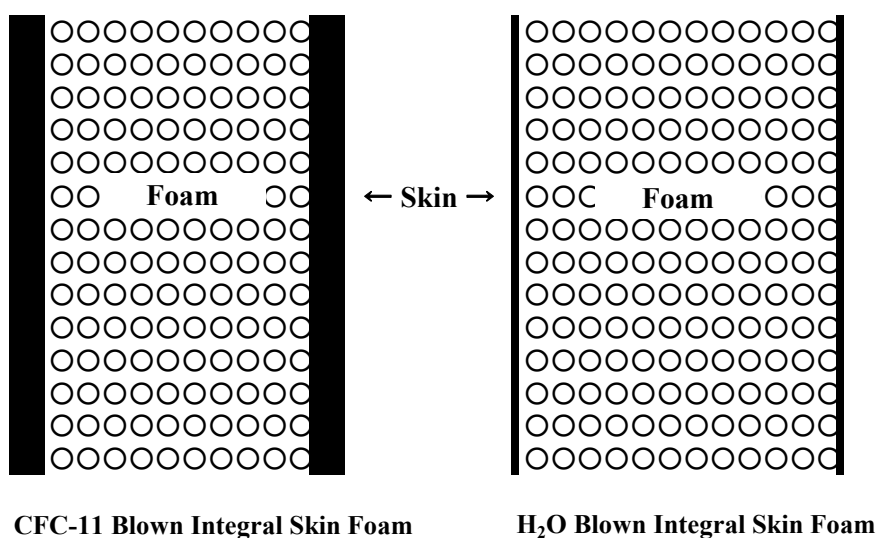


Figure 2.2 Conception of ISF

そのために、人体に対する安全性が高く、燃焼性を持たず、適切な沸点を持つCFC-11の長所を維持しながら、大気に到達するまでに分解可能な化合物という観点から探索が行われ、CFC中に水素原子を導入した化合物2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（CHCl₂CF₃、沸点：27.7℃、以下HCFC-123と略す）と1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（CH₃CCl₂F、沸点：32.0℃、以下HCFC-141bと略す）が開発されたが、生産ラインに於いて、単純に発泡剤をCFCからHCFCに変更したのみでは、原料として使用する汎用のポリプロピレングリコール(以下、PPGと略す)とHCFCが、発泡時になんらかの相互作用を起

し、樹脂化反応が阻害される事がわかった。本研究では、PPGとHFCとの相互作用の関係を明確化し、発泡剤としてCFC-11を使用した時と同等の物性、成形性を発現する新しいPPGを開発する事を目的とした。

2.2 実 験

2.2.1 原 料

CFC-11の代替発泡剤として、旭硝子株式会社製HCFC-123とHCFC-141bを使用した。ポリプロピレングリコール（PPG）には、旭硝子ウレタン株式会社製造の汎用PPGと、新たに開発したXF-8021を使用した。Table 2.1にPPGの性状値を示す。POは、重合モノマーとして使用したプロピレンオキシドの割合を、EOは、重合モノマーとして使用したエチレンオキシドの割合を示す。

Table 2.1 Feature of conventional PPG and XF-8021

	Conventional PPG	XF-8021
Hydroxyl No.(mg-KOH/g)	34	48
PO(%)	85	92
EO(%)	15	8
Viscosity (25°C, Pa.s)	870	1200

イソシアネートには、ピュアMDIを一部プレポリマー変性した日本ポリウレタン工業株式会社製コロネートC-1082（NCO％＝26.2％）をそのまま用いた。エチレングリコールは、市販品の一般試薬を用いた。また、スキン層とフォーム層を目視で明確に区別する目的で、汎用PPGにカーボンブラックを均一分散させたカーボンペーストを

使用した。

2.2.2 インテグラルスキんフォームの調製

Table 2.2 にインテグラルスキんフォームの配合処方を示す。フォームの調整は、高圧発泡機と金型による発泡試験の前に、ハンド発泡によるBoxフリー発泡でISF処方の基本的な特性把握を行った。実験条件としては、ポリオールシステム、イソシアネートの液温を各20℃に調節した後、高速攪拌ミキサーを使用して3000回転で5秒間攪拌を行い、木製の200X200X200mm寸法の箱にシステム液を注ぎ、発泡終了後にフォームを箱から取り出した後に切り出してコア密度 (Box Free Density)を測定した。次に高圧発泡機による発泡試験を行った。

Table 2.2 Typical Formulation for ISF

PPG	100pbw
Ethylene Glycol	8
Dabco EG*	1.2
Carbon Paste	6
Blowing Agent	Variable
Colonate C-1082	NCO INDEX 105
Dabco EG*:	
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(C₆H₁₂N₂)	
in ethylene glycol (33%).	
Produced by Air Products and Chemicals Inc.	

金型発泡は、ドイツ Krauss-Maffei 社製PU-40型高圧発泡機とスチール製金型（寸法：790X340X10mm）を用いて行った。成形条件をTable 2.3に示す。

Table 2.3 Processing condition in high pressure machine foaming

Stream Temperature(°C)	
Polyol	26
Isocyanate	32
Mold Temperature(°C)	
	50
Demold Time(sec)	
	120
High Pressure Machine	Krauss-Maffei PU-40
Shot Rate(g/sec)	
	300
Shot Pressure(MPa)	
Polyol	15
Isocyanate	15

ISF製品の密度およびパック率を、それぞれ、0.4-0.6 g/cm³と400-600%に設定した。パック率とは、木製の箱中で発泡したフォームのコア密度に対する製品密度の割合である。

2.2.3 発泡速度の測定

20℃に調節したポリオールシステムとイソシアネートシステムを、3000回転の高速攪拌ミキサーで5秒間攪拌し、木製の200X200X200mm寸法の箱にシステム液200gを注いだ後、Figure 2.3に示す測定装置中央に設置された小プレートがフォームの発泡と共に上昇し、ライズメーターによって時間に対する小プレートの位置が測定され、記録

される。発泡速度は、ライズメーターで得られたフォームの位置（高さ）を時間で微分することにより得られた。

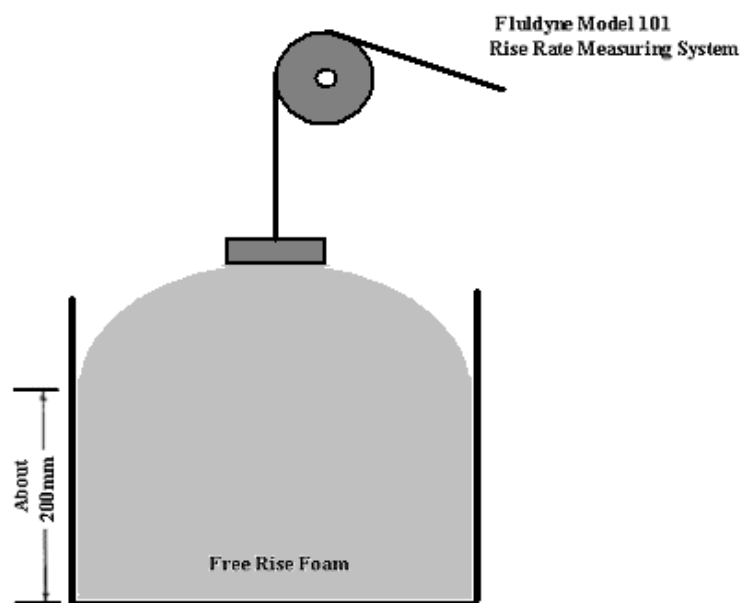


Figure 2.3 Rise rate measuring system⁶⁾

2.2.4 力学物性の測定

ISF製品にとって重要な力学物性である引裂強度をJISK7312の測定法に準拠して測定した。試験体として、切込みなしアングル形試験を用いて引裂強度を測定した。

2.2.5 ISF試験体の密度分布の測定

高圧発泡機と金型によって成形された試験体を、両刃カミソリを用いて約1.0mmの薄さにスライスし、JIS K7112の水中置換法に準拠してスキン層の密度を測定した。また、フォーム部分に関しては、JIS K7222に準拠して測定を行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 HCFC-123 および HCFC-141b による汎用 PPG の発泡

HCFC-123 および HCFC-141b を発泡剤として、Table 2.2 の処方ですり発泡を行った。Table 2.4 から明らかなように、単純な発泡剤の置き換えでは ISF の成形は困難であった。

Table 2.4 Characteristics of Foams Blown by Alternative HCFC's

Blowing Agent	Polyol	Structure of Formed ISF
CFC-11	Conventional	Control
HCFC-123	Conventional	Integral structure not developed or Collapsed
HCFC-141b	Conventional	Integral structure not developed

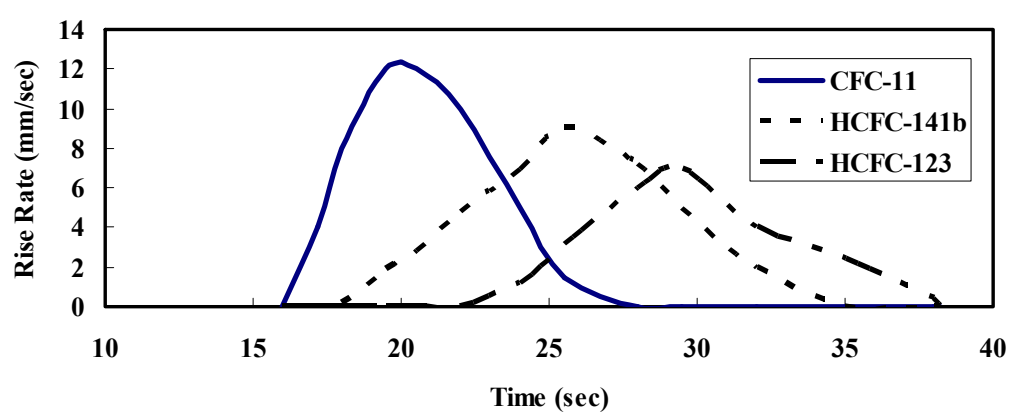


Figure 2.3 Rise rate curves in conventional polyol systems

(Blowing agents = 10pbw)

Table 2.4 に示した発泡不良結果の原因として、発泡剤の変更により、樹脂化反応と発泡反応のバランスが崩れたと推測した。その推測を裏付けるために発泡速度を測定した。各フォームの発泡速度と時間の関係を Figure 2.3 に示す。CFC-11 を発泡剤に用いた場合に比較して、HCFC-141b、HCFC-123 を用いた場合は発泡速度のピークの出現時間が遅くなっている。これは、発泡初期の樹脂強度が弱く、反応を開始したウレタンシステムの内部温度上昇に伴って発生するガスを巧く捕獲できていない事を示している。そこで、発泡剤のポリウレタン樹脂に対する影響を確認するために、旭硝子株式会社発行の技術カタログにより、発泡剤の物理特性⁷⁾を調べた。結果を Table 2.5 に示す。

Table 2.5 Physical properties of blowing agents

	HCFC-141b	CFC-11	HCFC-123
Chemical Structure	CCl₃FCH₃	CCl₃F	CHCl₂CF₃
Molecular Weight	116.95	137.4	152.91
Boiling Point(°C)	32.1	23.8	28.4
Saturated Vapor Pressure (25°C, Mpa)	0.08	0.10	0.09
Freezing Point	-103.5	-111.0	-107
Viscosity (25°C, Pa·s)	4.3	4.1	4.81
Solubility Parameter	7.6	7.5	7.3
KB Value*	58	60	60
Ozone Depletion Potential	0.1	1.0	0.02

KB Value* : 溶剤の油脂溶解力を表す指針。樹脂の一種であるカウリガム 100g をブタノール 500g で溶解した溶液 (20°C) から 20g 抽出して対象溶剤を滴下し、白濁または沈殿するのに要した溶剤量を cc で表したものの。この値が大きいほど油性物質に対する溶解性が高い。

それぞれの発泡剤特性の大きな違いは沸点であり、CFC-11 と HCFC-141b では約 8℃の違いがあり、CFC-11 に比較して、HCFC-141b、HCFC-123 は発泡効率が低いことがわかる。しかしながら、樹脂の溶解性の指標となるカウリ・ブタノール値（KB 値）に関してはほとんど同じ値を示し、もう一方の指標である溶解度パラメーターの値（SP 値）が、CFC-11、HCFC-141b に比較して HCFC-123 の値が若干低いのみで、大きな差異は認められない。しかしながら、Figure 2.3 の結果からは、特に HCFC-123 に関して、ポリウレタン樹脂に対する大きな溶解性が示唆されることから、旭硝子株式会社発行の技術カタログにより、ポリウレタン樹脂に対する HCFC の影響を調べた⁷⁾。結果を Table 2.6 に示す。

Table 2.6 Solubility data of blowing agents against various elastomers

	HCFC-141b			CFC-11			HCFC-123		
	Weight Change (%)	Volume Change (%)	Extracted Portion (%)	Weight Change (%)	Volume Change (%)	Extracted Portion (%)	Weight Change (%)	Volume Change (%)	Extracted Portion (%)
Natural Rubber	44	52	9	98	114	8	86	91	8
Chloroprene Rubber	55	54	14	96	101	15	43	39	14
Butyl Rubber	52	53	7	101	90	10	21	11	10
NBR	36	35	14	10	3	14	63	63	13
Chlorosulfonated Polyethylene	31	30	12	37	32	11	36	25	10
EPDM	-7	-10	8	95	87	21	6	-5	21
Fluorine-contained Rubber	54	91	1	16	19	0	62	80	2
Silicone Rubber	64	60	3	143	181	3	186	147	3
Urethane Resin	67	64	1	63	49	1	110	83	1
Thiokol Rubber	42	38	6	19	12	2	222	191	6

Test Condition : 50°C, 5days

Table 2.6 の結果から、樹脂成分からの抽出物量を示す Extracted Portion の割合は低いものの、ウレタン樹脂の HCFC-123 による膨潤率は非常に大きく、CFC-11 および HCFC-141b に比較して約 2 倍になることがわかる。このことから HCFC-123 発泡に於いては、初期の樹脂強度発現が遅く、HCFC-123 ガスを十分捕獲できなかった為に発泡速度のピークの値は低くなり、ピークの発現発現時間も CFC-11 と比較して大幅に遅くなったと考えられる。一方で、HCFC-141b を発泡

剤とした場合を考えると、膨潤性に関しては CFC-11 とほぼ同程度であるものの、HCFC-141b の沸点は CFC-11 と比べて 8.3℃、HCFC-123 と比べても約 4℃ 高く、そのために、CFC-11 と比較して初期発泡が遅くなる傾向にあると考えられる。

2.3.2 代替フロン発泡用 PPG XF-8021 の合成

上述した結果を基に、新しい PPG の設計を行った。Table 2.2 の配合処方 で用いた汎用 PPG は、分子量 5000 で EO を 10-15% 含有し、末端の 1 級化率は 70% を超えているが、代替フロン発泡、特に HCFC-123 発泡に於いては、樹脂強度の発現が弱く、場合によってはフォームの陥没が発生する。Table 2.6 に示した樹脂に対する膨潤データを参考に検討を行い、新たに代替フロン発泡用 PPG として XF-8021 を開発した。XF-8021 はアルカリ触媒である水酸化カリウムを用いて合成した。PPG 中のモノオール生成量は分子量が大きくなるに従って増大し、PPG の実質官能基数の低下によるポリウレタン樹脂中の架橋密度が低下する。その結果、HCFC-123 によるポリウレタン樹脂の膨潤を引き起こすと考え、汎用 PPG に比べて、プロピレンオキシド(PO)、エチレンオキシド(EO)に由来する分子鎖を約 30% 短くした。さらに初期の反応性を向上させるために、分子内の一部に一級アミノ基を導入し、ポリオール全体の反応性を EO の含有量で調整した。

2.3.3 発泡効率改善の検証

XF-8021 を用いて、各発泡剤（CFC-11、HCFC-123、HCFC-141b）の添加量に対する Box フリー密度を測定して発泡効率を調べた。結

果を Figure 2.4 に示す。

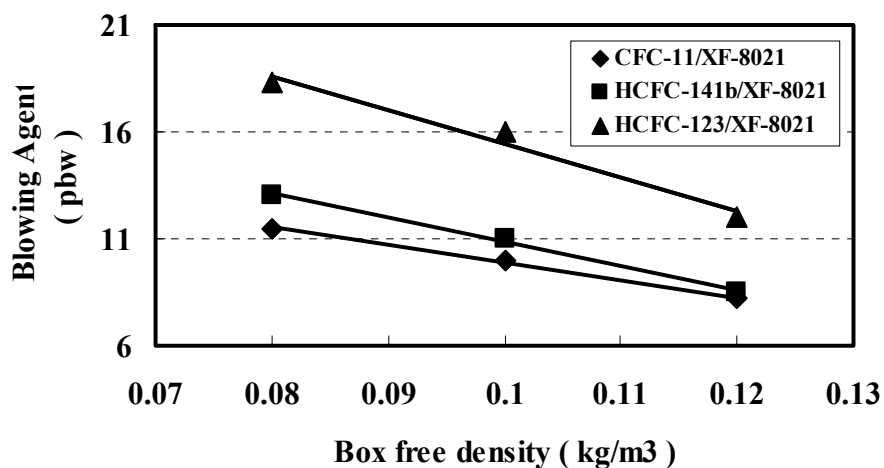


Figure 2.4 Relationship between Box free density and amount of blowing agents (in pbw)

汎用 PPG の様にフォームの陥没は発生しないものの、HCFC-123 発泡は HCFC-141b、CFC-11 発泡に比較して、発泡効率が悪い。従来は物理発泡剤として CFC-11 のみを使用されてきたことから、配合処方中への物理発泡剤の添加量は質量で決定されており、それぞれの発泡剤の分子量は考慮されていなかった。特に、HCFC-123 は CFC-11 に対し 1.2 倍の分子量を持つため、発泡効率の比較を mol 単位で実施した。Figure 2.5 に結果を示す。mol 換算の比較により、XF-8021 を用いたフォームの発泡効率は、フォームの陥没が発生した汎用 PPG と比較して大きな改善が確認できたが、CFC-11 と HCFC-141b、HCFC-123 の発泡効率の差が、沸点、および樹脂に対する膨潤性によるものかは、まだ特定できていない。

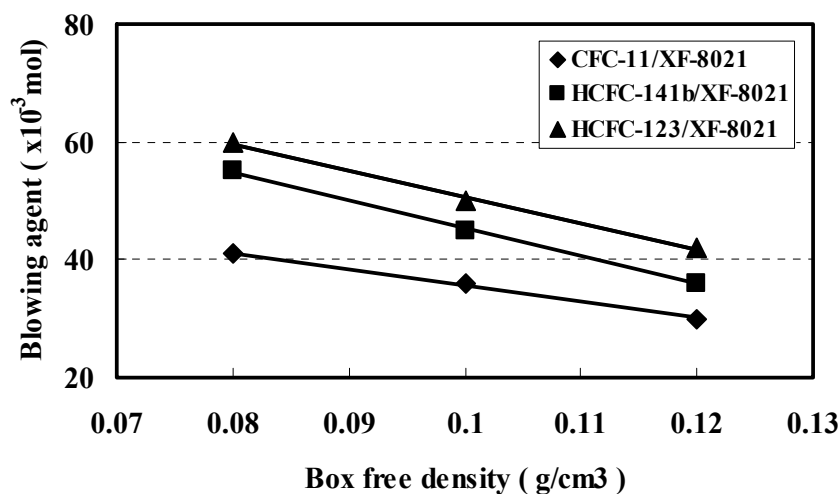


Figure 2.5 Relationship between Box free density and amount of blowing agents (in mol)

上記問題点の更なる抽出を目的に、Table 2.2 の配合処方により、XF-8021 と CFC-11、HCFC-141b、HCFC-123 の組み合わせにより、発泡速度の測定を行った。測定結果を Figure 2.6 に示す。

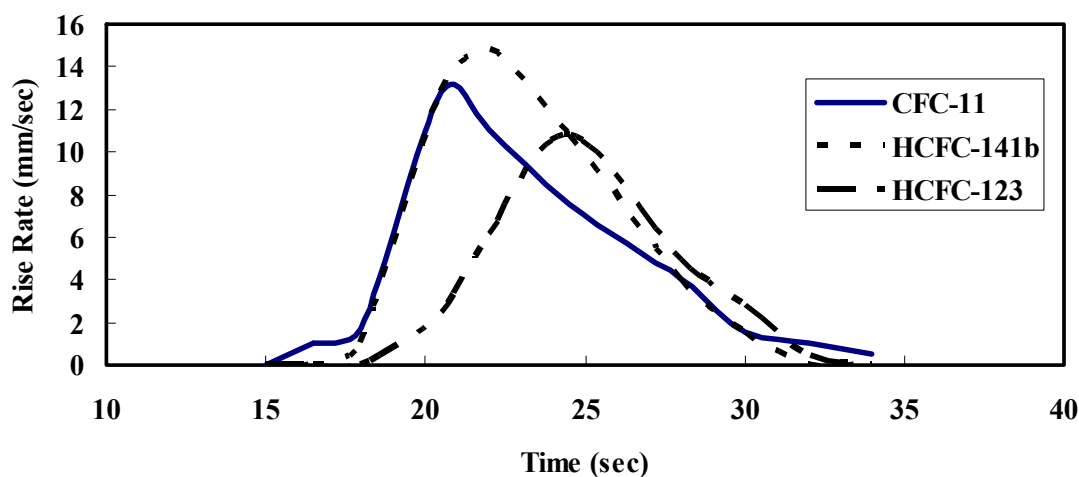


Figure 2.6 Rise rate curves in XF-8021 systems(Blowing agents = 10pbw)

Figure 2.6 から、XF-8021 を用いた場合には、CFC-11 発泡と

HCFC-141b 発泡は、ほぼ同じ発泡挙動を示すことが明らかになった。これは、Figure 2.4 で得られた結果を支持するものである。また、HCFC-141b を発泡剤として使用した場合に、CFC-11 に比較して発泡速度のピークの時間が若干遅くなるのは、HCFC-141b の沸点が CFC-11 に比較して高いためであり、発泡速度のピークの値が大きいのは、CFC-11 に比較して HCFC-141b の分子量が小さい事に起因すると考えられる。HCFC-123 発泡に関しては、発泡速度のピークの値、およびピークの時間共に CFC-11 とは異なる発泡挙動を示した。発泡速度のピークの値が低い理由としては、発泡剤自体の分子量が CFC-11 に比べて大きい事が理由と考えられる。しかしながら、ピークの時間が、沸点の高い HCFC-141b と比較して更に遅いのは、HCFC-123 のポリウレタン樹脂に対する溶解性を起因とした樹脂強度の低下を考慮する必要があると考えた。

2.3.4 力学物性に与えるスキン層密度の影響

XF-8021 と各発泡剤を Table 2.2 に示した配合処方で調製し、高压発泡機で ISF の試験体を成形し、ISF に対して重要な物性である引裂強度を全密度(Overall density)に対して測定した。測定結果を Figure 2.7 に示す。引裂強度は、全密度の増加に伴い向上している。また、XF-8021 と発泡剤として HCFC-123 を組合わせた配合処方、XF-8021 と発泡剤として HCFC-141b を組合わせた配合処方および汎用 PPG と CFC-11 を組み合わせた配合処方に比較して、約 2 倍近い強度を発現した。良好な引裂強度を得るためには、緻密で、発泡剤の突沸や空気の巻き込みによる微細な泡（ボイド）が少なく、厚みのあるスキン層の形成が重要である。

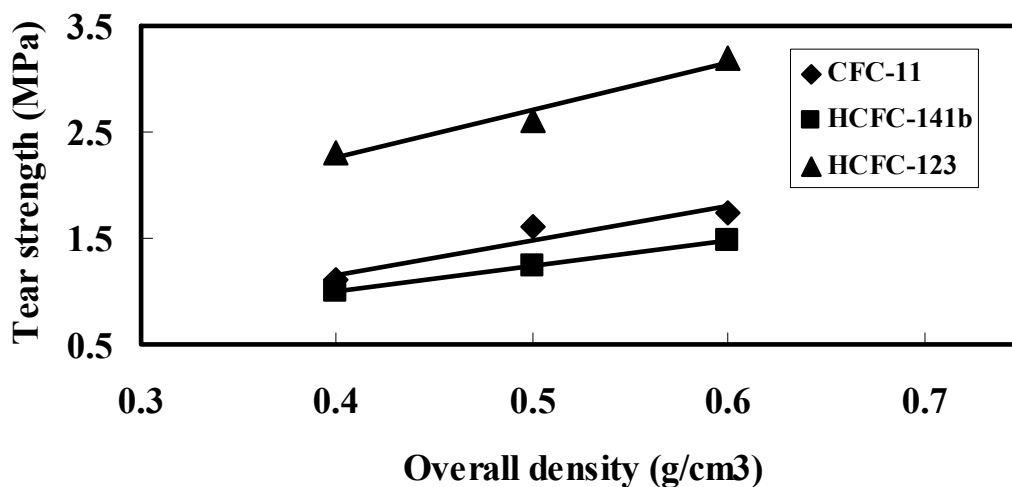


Figure 2.7 Relation between tear strength and overall density

インテグラルスキンフォームは、金型中での発泡により、パックと呼ばれる発泡圧による金型表面へのポリウレタンフォームの圧縮、および発泡中のフォームの内部温度と金型表面(50℃)での温度差により、物理発泡剤が金型表面で凝集してスキン層を形成する。HCFC-123 は、HCFC-141b や CFC-11 に比較してポリウレタン樹脂を膨潤させ易いことは、本研究の中でも明らかにされている。そのために、XF-8021 と発泡剤として HCFC-123 を組合わせた配合処方では、発泡初期の樹脂強度の発現は妨げられるが、パックによるスキン層形成段階になると、樹脂が膨潤し易いために、樹脂が均一にパックされ、密度の高いスキン層が形成されたと推定した。

2.3.5 スキン層密度に対する発泡剤の影響

引裂強度の向上には、HCFC-123 のウレタン樹脂に対する強い親和力によって密度の高いスキン層が形成されたためと考察したが、これを確認するために CFC-11 と汎用 PPG、HCFC-123 と XF-8021 で成

形した ISF 試験体の密度分布の比較を行った。測定結果を Figure 2.8 に示す。Figure 2.8 の結果からもわかるように、HCFC-123 と XF-8021 で成形した ISF 試験体は、CFC-11 と汎用 PPG の試験体に比較して、一般にスキン層と呼ばれている、密度が 1.0g/cm^2 以上の高密度部分が厚く、コアのフォーム部分の密度が下がっている。これらの結果も、HCFC-123 と XF-8021 で成形したサンプルの引裂強度が、CFC-11 と汎用 PPG、HCFC-123 と XF-8021 で成形した ISF 試験体よりも良好である理由を示唆している。スキン層とコア部分のフォームの密度差が大きい ISF 製品は、自動車のステアリングホイールや椅子のアームレストに製品として使用された場合、心地良い弾力性と、優れた触感、高い耐久性能を与える。

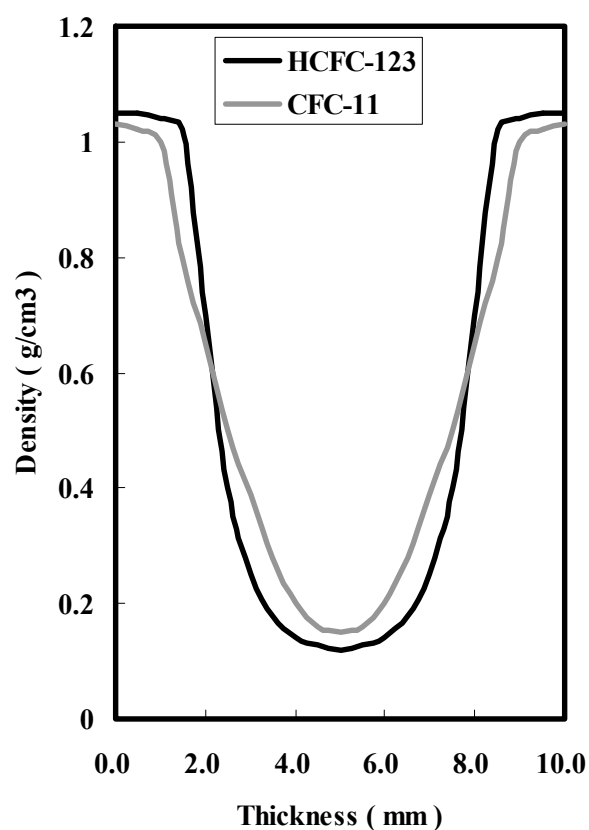


Figure 2.8 The difference in density distribution between ISFs using XF-8021/HCFC-123 and using conventional PPG/ CFC-11

2.4 本章の要約

汎用 PPG と CFC-11 の代替発泡剤として選定した HCFC-123 もしくは HCFC-141b を組合せて発泡速度の測定を行い、問題点の抽出を図った。実験の結果から、代替発泡剤としての HCFC-123 と HCFC-141b には、CFC-11 と比較して幾つかの問題が有る事が明らかになった。1 点目は、HCFC-123 と HCFC-141b は共に沸点が高く、CFC-11 に比較して初期の発泡が遅れる事、2 点目は、HCFC-123 は CFC-11 に比較して分子量が大きいため、同じ発泡倍率のフォームを製造する場合、発泡剤が多く必要であることである。3 点目は、HCFC-123 は CFC-11 に比較して、ポリウレタンウレタン樹脂に対する膨潤性が高く、発泡初期の樹脂強度維持が困難である。これらの問題点を考慮し、代替フロン発泡用ポリオールとして XF-8021 を開発した。

実験の結果から、XF-8021 と HCFC-123、もしくは HCFC-141b を組み合わせ発泡した ISF は、汎用 PPG と CFC-11 の組合わせで発泡した ISF に比較して、ほぼ同等以上の性能を持つ ISF を成形できることがわかった。また、引裂強度の測定結果より、XF-8021 と HCFC-123 を組合せた ISF は、HCFC-123 のウレタン樹脂に対する高い膨潤性から、密度の高いスキン層が形成されたことを、ISF の密度分布測定により明らかにした。

文 献

1. H.Wirtz, *J.Cell.Plast.*, 5, 304 (1969)
2. A.Cunningham, I.D.Rosubotham and D.J.Sparrow, Proceedings of the SPI 31st Annual Technical/Marketing Conference (October 18-21,

- 1988, Philadelphia, Pennsylvania)
3. T.M.Miecinski, S.E.Wujcik, and O.M.Grace, *ibid.*,278
 4. A.Duff, and Ganson, M., *ibid.*, 420
 5. G.Oertel “Polyurethane Handbook” Hanser, Munich, Germany, (1985)
316
 6. N.Hasegawa, T.Doi, S.Hayashida, and H.Morita *J.Cell.Plast.*,25,597
(1989)
 7. 旭硝子株式会社 技術カタログ(1986)

第3章 完全水発泡インテグラルスキンフォームの合成と物理特性

3.1 緒 言

一般的には、緻密なスキン層を有するインテグラルスキンフォーム(以下ISFと略す)の製造には、物理発泡剤としての有機溶剤の使用が不可欠と考えられている。前章で述べたように1987年の5種類のクロロフルオロカーボン(以下CFCと略す)の廃絶に関するモントリオール議定書の締結以来、多くの国々が代替技術の開発に注力してきた。ISFの分野においては、人体に対する安全性が高く、燃焼性を持たず、緻密なスキン層形成に最適な沸点を有する液体(23.8℃)で、工業的に入手が容易なトリクロロフルオロメタン(CCl_3F : 以下CFC-11と略す)が、要求する特性をすべて満たす点で、最も優れた発泡剤である。CFC-11を用いて発泡されたISFは、最終製品として耐摩耗性の高い、高耐久のスキン層をもち且つソフトな感触を備えている。PPG、鎖延長剤としてのエチレングリコール中に、CFC-11等の発泡剤、ウレタン化反応に必要な触媒を添加したポリオールシステムとイソシアネートから構成される発泡システム液は、金型中での優れた流動性、および製品の成形概観に関するピンホール、膨れ等の外観不良もなく、優れた成形性および成形サイクルの短い、優れた生産性も有している。ISF製造に使用するCFCをハイドロクロロフルオロカーボン(以下HCFCと略す)、ハイドロフルオロカーボン(以下HFCと略す)もしくは、水に代替するための研究が行われてきた。HCFCへの代替¹⁾、特にHCFC-141bへの代替は比較的簡単ではあったものの、発泡剤としてのHCFC-141bの使用がまた2003年末で廃止となった。またHFCへの代替に関しても、地球温暖化の間

題に関連して、高い地球温暖化係数（Global Warning Potential : GWP）が指摘されている。そのために、ISF用発泡剤の最終目標として、水発泡による技術の確立が要望されてきた。しかしながら、水を発泡剤として使用した場合は、イソシアネートと水の反応によって発生する二酸化炭素は金型表面では凝集しないために、緻密なスキン層を形成させることは、理論的には困難とされた²⁾。本章では、完全水発泡インテグラルスキンフォームの開発を目的とし、低不飽和物ポリプロピレングリコールを用いた系について、スキン層形成メカニズムの解析とその物理特性について研究を行った。

3.2 実 験

3.2.1 原 料

実験には、旭硝子ウレタン株式会社製造のポリプロピレングリコール（以下PPGと略す）を使用した。Table 3.1に用いたPPGの性状値を示す。

Table 3.1 Characteristics of polyols

Polyol	Hydroxyl No. (meq/g-KOH)	USV (meq/g)	Functionality of Initiator
PPG-A-1	34.0	0.065	3
PPG-A-2	28.5	0.070	3
PPG-A-3	24.0	0.095	3
PPG-B-1	28.0	0.022	3
PPG-B-2	24.0	0.023	3
PPG-B-3	16.8	0.025	3

PPG-A-1,2,3は、水酸化カリウム触媒を用いて合成した汎用PPGで

ある。また、PPG-B-1,2,3は、複合シアン化物触媒³⁾を用いて新たに開発したポリプロピレングリコールである。それぞれのPPGは、反応性向上のためにPPG末端にエチレンオキシドを反応させ、分子末端水酸基を一級化した。Table 1からわかるように、PPG-B中の不飽和度(以下USVと略す)の値は、PPG-Aのそれと比較して、1/3から1/2の小さな値を示す。この事実は、PPG-Bが、極めて少ない量の副生成物(モノオール)しか含んでいないことを示している。KOHやCsOH触媒のようなアルカリ金属触媒でPOの重合を行った場合、分子量6000(官能基数が3の場合には架橋点間分子量の値が2000)を超えた付近から、モノオール生成量が急激に増加し、高分子量化が困難になる傾向があるが、PPG-B中の不飽和度を小さくすること、すなわち副生成物であるモノオールの生成量を下げることには、PPGの高分子量化と、汎用PPGに比較して分子量分布が狭くなることに大きな意味がある。

発泡剤には、CFC-11および水を、触媒には1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン($C_6H_{12}N_2$)をジプロピレングリコールで33%の濃度まで希釈したDabco-33LV(エアプロダクト社製)を、鎖延長剤には株式会社日本触媒製エチレングリコール(EG)を蒸留せずにそのまま用いた。PPGに鎖延長剤、発泡剤、触媒を混合したものをポリオールシステムと表す。

イソシアネートとしては、MDI系多官能イソシアネートである日本ポリウレタン工業株式会社製コロネートC-1082(NCO=26.2%)をそのまま用いた。

3.2.2 インテグラルスキンプォーム (ISF) の調製

高压発泡機と金型による発泡試験の前に、ISF処方 기본적인特性把握をするためにハンド発泡によりフリー発泡を行った。実験条件

としては、PPGに鎖延長剤、発泡剤、触媒を混合したポリオールシステム、イソシアネートの液温を各20℃に調節した後、高速攪拌ミキサーを使用して3000回転で5秒間、攪拌を行った後、木製の20X20X20cm寸法の箱にシステム液を注ぎ発泡させた。発泡終了後にフォームを切り出し、JIS K7222に準拠した方法でコア密度(Box Free Density)を測定した。金型発泡は、高圧発泡機とスチール製金型（寸法：79X34X10cm）を用いて行った。成形条件をTable 3.2に示す。ISF製品の密度は、0.4-0.6g/cm³に設定した。

Table 3.2 Processing condition in high pressure machine foaming

Stream Temperature(℃)		
	Polyol	25
	Isocyanate	25
Mold Temperature(℃)		50
Demold Time(sec)		90
High Pressure Machine		MEG-HK-430
Shot Rate(g/sec)		180
Shot Pressure(Mpa)		
	Polyol	15
	Isocyanate	15

3.2.3 ポリプロピレングリコールとトルエンジイソシアネートの反応における硬化速度の測定

室温で、各PPGにDabco-33LVを触媒として0.05%加えた後、2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートの80/20の混合物であるTDI-80（日本ポリウレタン工業株式会社製）を1：1（INDEX 100）の比率で混合し、粘度上昇挙動を HAAKE Viscotester 7L/R Plus (THERMO ELECTRON CORPORATION)を使用して記録した。

3.2.4 発泡速度の測定

3 章 3.2.2 で記載したインテグラルスキンプォーム (ISF) の調製方法に従って発泡を行い、発泡速度を測定した。発泡速度の測定は、第 2 章の「2.2.3 発泡速度の測定」に記載した方法に従って行った。発泡速度は、時間に対するフォーム高さを微分することで求めた。

3.2.5 走査型電子顕微鏡観察

スキン層の状態は、日立製作所製 FE SEM S-800 を使用し、0.8kV の条件で観察した。

3.2.6 力学物性の測定

ISF を実用化する際に重要である、破断伸び、引張強度、引裂強度および硬度の測定を、JISK7171、JISK6251 に準拠して行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 PPG 特性に対するモノオール含量の影響

Figure 3.1 に水酸基価 24.0mg-KOH/g の PPG-A-3 と PPG-B-2 の排除クロマトグラム (GPC) のデーターを示す。PPG-B は、極微量の副生成物 (モノオール) しか含まず、PPG-A よりも狭い分子量分布を有している。この特有な分子量分布により、同じ水酸基価を持つにも拘らず、PPG-B-2 の分子量分布のピーク値は、PPG-A-3 に比較して若干大きな値を示す。他の PPG (PPG-A-1、PPG-A-2、PPG-B-1、PPG-B-3) では、水酸基価が異なるために直接的な比較は行えないものの、PPG の官能基数、

水酸基価が同じであれば、分子量の増加に伴うモノオール量の増加により、分子量分布のピーク値の差は大きくなると考えられる。すなわち、汎用PPGの方が、DMC触媒で合成されたPPGに比較して分子量分布の分散指数(M_w/M_n)は大きな値を示す。Figure 3.2にウレタンシステムの粘度上昇挙動を示す。PPG-A-3とPPG-B-2は、同じ水酸基価であるにも拘らず、異なった反応性をした。すなわちFigure 3.2に示すようにPPG-B-2はPPG-A-3に比較して短時間に著しい粘度上昇を示した。この反応性の違いは、PPG-A-3とPPG-B-2のモノオール含量を反映し、低モノオールであるPPG-B-2では官能基数がほぼ3に近いために分子量の増大が速く、ゲル化に速く到達することを示している。

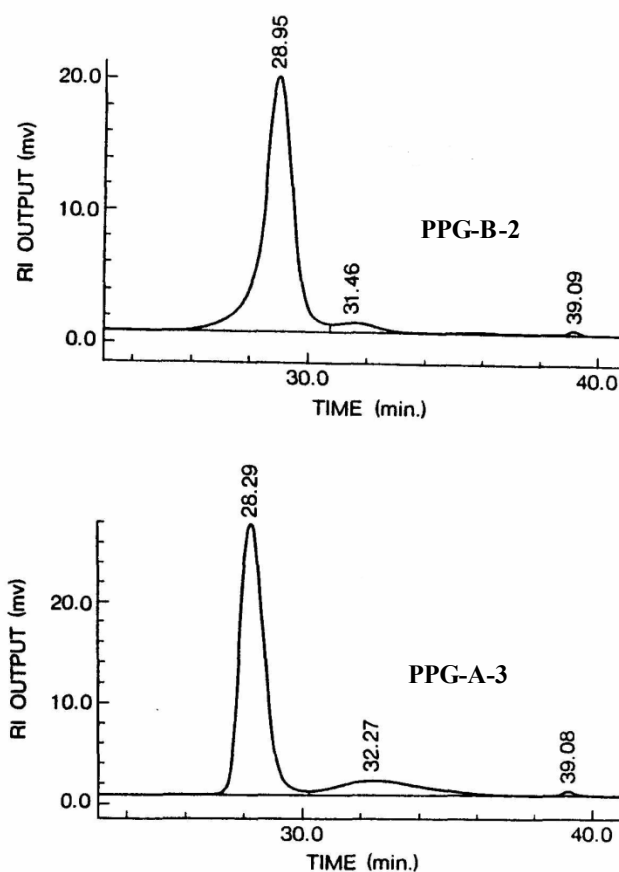


Figure 3.1 Gel Permeation Chromatograms of PPG-A-3 and PPG-B-2 ([OH]=24.0mg-KOH/g)

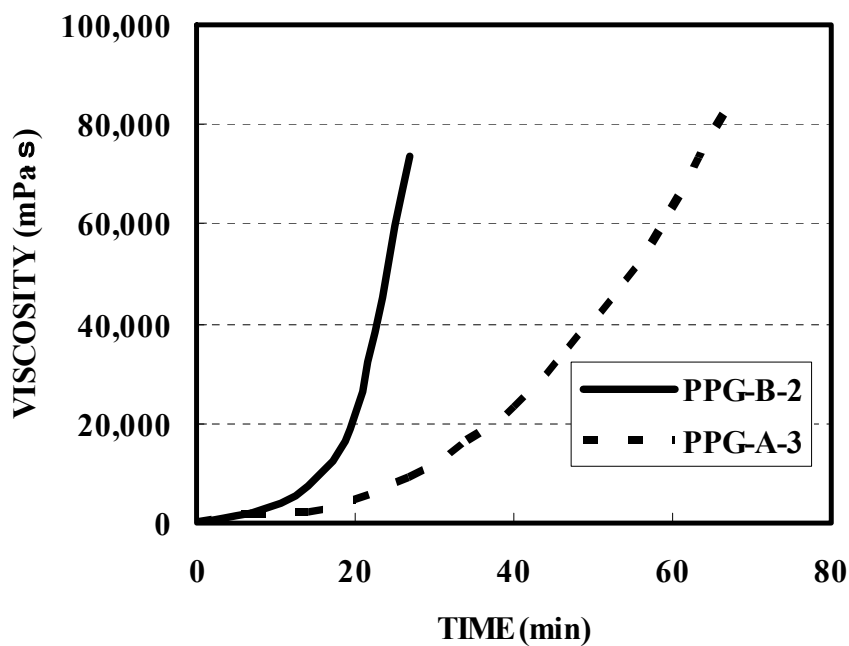


Figure 3.2 Gelation rate test of PPGs

3.3.2 PPG-Aを基材とする完全水発泡ISF

CFC-11を発泡剤として用いた標準処方をTable 3.3に示す。PPGとしては、一般的にISF製造に用いられるPPG-A-2を用いた。

Table 3.3 Formulation of conventional polyol system

Formulation No.	1	2	3
PPG-A-2 (pbw)	100	100	100
Ethylene Glycol (pbw)	8	3	3
Dabco 33LV (pbw)	1.5	1.5	2.25
Carbon Paste (pbw)	6	6	6
CFC-11 (pbw)	15	-	-
H ₂ O (pbw)	-	1	1
Modified MDI	NCO Index 103		
	Mixing Ratio(PPG-System/Isocyanate)=100/41		

まず、完全水発泡ISFの問題点を抽出する目的で、ポリオールシス

テムとイソシアネートの配合比率(INDEX)を一定にするために、発泡剤として使用する水の水酸基価6233mg-KOH/gを考慮し、鎖延長剤であるエチレングリコールの添加量を8pbwから3pbwに減らした上で、単純にCFC-11と水を置き換えた。しかし、スキン層の形成は確認されず、要求される耐摩耗性を満足することは出来なかった。加えて、ISF製品の成形性評価（製品表面上のピンホールの発生有無などの外観品質）に関しても、良好な結果を得る事が出来なかった。次に上記問題点を解決するために、アミン触媒の増量、もしくは触媒種の変更によりポリウレタン樹脂としての硬化速度を速くすることでスキン層の形成を検討した。しかしながら、実用化できるレベルのISF製品を得る事は出来なかった。アミン触媒の増量は、ポリオールシステムとイソシアネートを混合したウレタンシステム液の金型内での極端な流動性低下を引き起こし、ISF製品に多くのエアボイドとピンホールが発生した。以上の結果から、PPG-Aと水を組み合わせた処方では、高品質のISF製品の成形は、難しいとの結論に至った。

3.3.3 PPG-Bを基材とする完全水発泡ISF

Table 3.3のNo.2処方とPPG-B-1を組み合わせて発泡を行ったところ、CFC-11発泡のISFと同程度の品質を有するISFを得ることに成功した。処方をTable 3.4に示す。また、PPG-B-1と比較して水酸基価の低い、すなわち分子量の大きなPPG-B-2、PPG-B-3を選択した場合には、Table 3.4に示すポリオールシステムの粘度が高くなりすぎて、イソシアネートと反応した後の流動性が大きく低下し、成形品外観に不良が発生した。Table 3.4に示した処方を用いて、高圧発泡機による成形試験を行い、スキン層の形成、製品外観（ピンホール、ボイドの有無）、生産性（規定時間内でのキュア性）の確認を行い、PPG-Aを用

いたCFC-11発泡の製品と同等性能を有することを確認した。得られた成形品の力学物性をTable 3.5に示す。

Table 3.4 Formulation of a novel polyol system

Formulation No.	4
PPG-B-1 (pbw)	100
Ethylene Glycol (pbw)	3
Dabco 33LV (pbw)	1.5
Carbon Paste (pbw)	6
H₂O (pbw)	1
Modified MDI	NCO Index 103

Table 3.5 Physical Properties of Each System

	PPG-B-1/H₂O (Formulation No.4)	PPG-A-2/CFC-11 (Formulation No.1)
Density (g/cm³)	0.6	0.6
Elongation(%)	145	150
Tensile Strength(MPa)	1.8	1.8
Tear Strength(N/cm)	1.3	1.2
Hardness Shore C	80	81

PPG-B-1と水で発泡したISFは、PPG-A-2とCFC-11で発泡したISFに比較して、若干伸び物性が劣るものの、その他の引張り強度、引き裂き強度に関しては、ほぼ同等の性能を有していた。しかしながら硬度は、若干、水発泡系の方が数値的に低く、スキン層の形成が不十分の可能性があるため、SEMによりISFスキン層の観察を行った。

PPG-AとCFC-11によるスキン層断面、およびPPG-Bと水によるスキン層断面のSEM写真をFigure 3.3に示す。どちらのISFも、厚み約0.75 mmのスキン層が明確に形成されていることがわかる。しかしながら、

PPG-AとCFC-11で発泡したISFでは、スキン層に近づくにつれてセルが発泡圧によって横方向押し潰された様子が観察される。この現象は、PPG-A/CFC-11発泡のISFでは、発泡圧と金型表面への吸熱により、沸点が23.8℃であるCFC-11が凝集してスキン層が形成されることを示している。

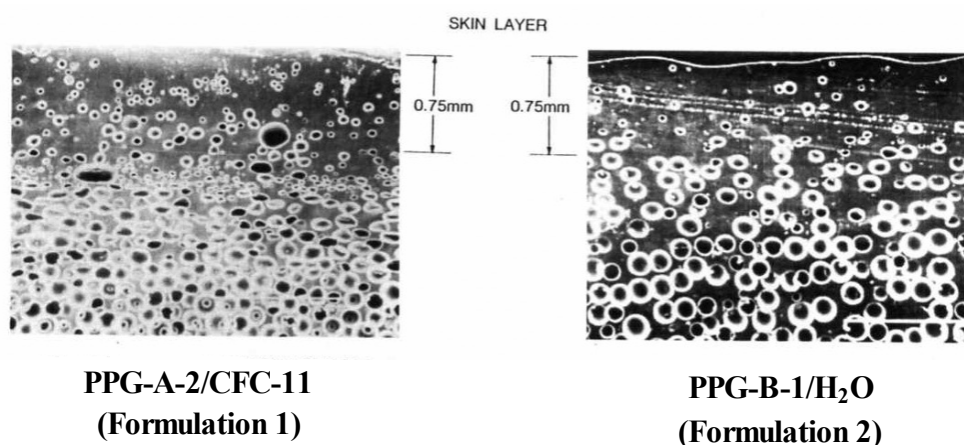


Figure 3.3 SEM pictures of cross-section of the ISFs

一方、PPG-Bと水で発泡したISFでは、スキン層付近でもセルの変形、即ち、発泡圧によって横方向押し潰された様子はみられない。これは、CFC-11発泡と水発泡では、スキン層形成のメカニズムが異なっていることを示唆している。

3.3.4 スキン層形成のメカニズム

モノオール含有量の極めて少ないPPGを使用した際のスキン層形成メカニズムに関する考察を行う。上記現象を解析する手法として、発泡速度の測定を行った。Figure 3.4にPPG-Aと水発泡、CFC-11発泡の発泡挙動を発泡速度と時間の関係として示す。

水発泡(PPG-A2/H₂O)とCFC-11発泡(PPG-A2/ CFC-11)の発泡挙動を

比較すると、発泡剤の違いにより発泡挙動が大きく異なることがわかる。CFC-11発泡の場合は、反応途中から急激に発泡速度が上昇し、大きく上に凸のカーブを描いている。これは、反応途中から樹脂化反応が一気に進行することでウレタン反応による内部発熱が促進され、物理発泡剤であるCFC-11が一気に気化し、発生したCFC-11ガスを生成したウレタン樹脂が巧く捕獲できたためと考えられる。そして生成した大きな泡は、強力な発泡圧によって金型表面に押し付けられ、金型に熱を奪われることによりCFC-11ガスは凝縮し、緻密なスキン層が得られたと考えられる。

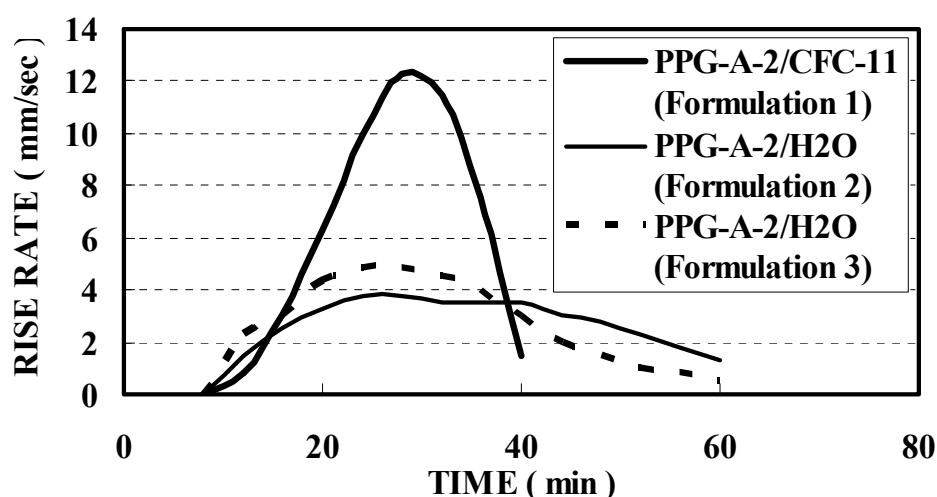


Figure 3.4 Rise rate curves of PPG-A/H₂O

一方で、水発泡の場合は、発泡速度の分布が非常に幅広く、発泡速度が一定している。これは、水発泡でガスとして生成されるCO₂がCFC-11のような物理発泡剤ではなく、水がイソシアネートと反応して得られる化学発泡剤であるために、発泡反応だけを進めることが困難なためである。また、CO₂は常温では気体であり、金型表面での凝集は困難で、スキン層は殆ど形成されなかった。発生したCO₂ガス

を捕獲し易くする為に、樹脂化反応と発泡反応を制御する目的で、Formulation 3では添加する触媒量を1.5倍に増量した。発泡挙動は若干改善され、多少上に凸の発泡カーブが得られるようになったが、スキン層の形成に関しては不十分であった。また、イミダゾールのような樹脂化反応を促進する新しい触媒を用いた同様の研究もなされている⁴⁾が、樹脂化触媒の増量はウレタンシステム液の流動性を大きく低下させ、ピンホールや製品の膨れといったISF製品の外観不良を引き起こし易くなる。

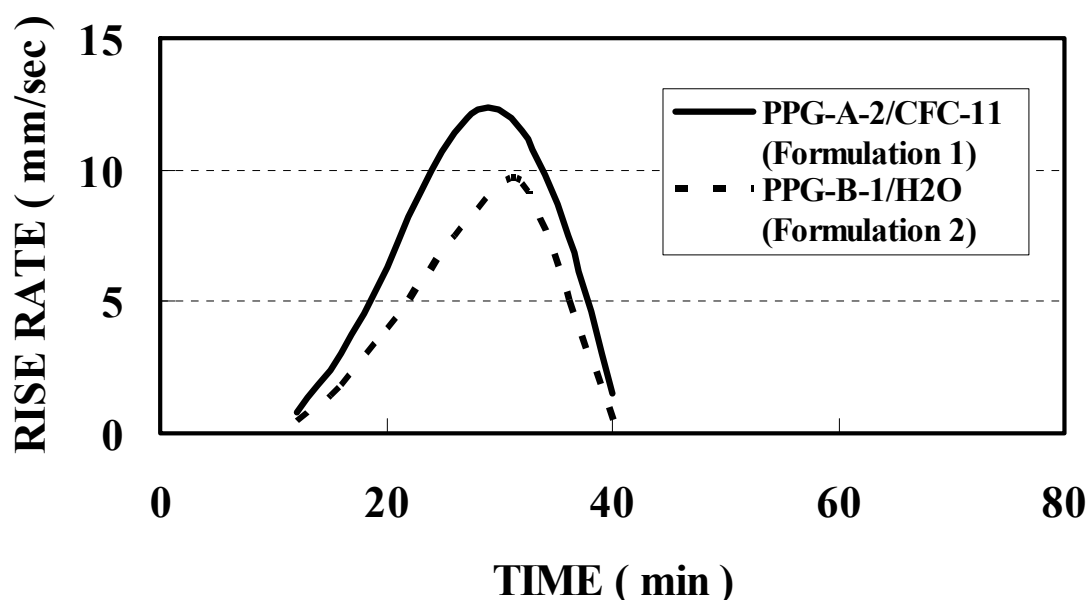


Figure 3.5 Rise rate curve of PPG-B-1/H₂O

PPG-Bと水で発泡したISFのそれは、Figure 3.5に示すように、PPG-A/CFC-11系で発泡したISFの発泡パターンによく似た挙動を示した。これは、2つのシステムが、同じような反応挙動をとることを示唆している。すなわち、PPG-Bの分子量分布はPPG-Aに比較して狭く、モノオール量も極めて少ない。これは、PPG-Bの水酸基のイソシアネー

トに対する反応性がPPG-Aと比較して均一であり、PPG-Bとイソシアネートを混合した後、反応したシステム液中で、一定時間後にゲル化反応が同時に起こることが推定される。ゲル化反応が急激起こるために、システム液が急激に増粘し、CO₂ガスはシステム液の表面から拡散することが出来ずにフォームセルの中に留まる。金型発泡の場合は、システム液の内部温度に比較して金型表面の温度が低いために、イソシアネートと水による泡化反応よりも、イソシアネートとPPGによる樹脂化反応が優先的に起こり、金型表面での発泡が抑制され、加えて金型内部からの急激なCO₂ガスによる発泡圧により、表面にスキン層が形成されると考えられる。他方、PPG-Aは、ウレタン樹脂の高分子量化を阻害する多量のモノオールを含んでいる。このモノオールは水中では界面活性剂的な働きをすることから、鎖延長剤であるエチレングリコールと水のポリオールシステム中での均一分散を促進する。そのために水とエチレングリコールは、PPGシステムとイソシアネートを混合した反応初期の段階で反応すると考えられる。しかしながらPPGとイソシアネートの反応は比較的遅く、反応初期の段階では樹脂化反応は十分に進んでいない。そのために、システム液の急激な増粘もみられず、多量のCO₂ガスがシステム液の表面から拡散してしまい、急激な発泡速度の増加も見られない。実際の金型発泡でも、CO₂ガスによってシステム液が金型表面に弱くしか押しつけられ無いために、スキン層の代わりに、ピンホールやエアボイドが製品表面に発生したと考えられる。

3.4 本章の要約

高圧発泡機による成形試験、得られた成形品の力学物性、SEMによるISFスキン層の観察結果およびスキン層形成メカニズムを解析す

るために行った発泡速度の測定から、以下の事が明らかとなった。DMC触媒によって合成されたPPG-Bでは、KOH触媒で合成された汎用PPGに比較して副生成物として含まれるモノオール量が極端に少なく、分子量分布が極めて狭い特徴を有する。これらの特徴を活かし、開発が難しいとされてきた完全水発泡ISF分野にPPG-Bを用い、製造技術を完成させた。技術の特徴としては、PPG中に含まれるモノオール量を極端に減らし、分子量分布を狭くすることで、PPGとイソシアネートによる急激なゲル化反応を制御してシステム液表面からのCO₂ガスの拡散を防ぐことである。すなわち、反応時のシステム液の内部温度に比較して金型表面の温度が低いことを利用し、イソシアネートと水による発泡反応よりも、イソシアネートとPPGによる樹脂化反応を優先的に進め、金型表面での発泡を抑制し、加えて金型内部からの急激なCO₂ガスによる発泡圧により、表面にスキン層が形成できることを明らかにした。得られたISFは、CFC-11発泡の製品に比較して、機械物性、製品外観共にほぼ同等の性能を有することも明らかにした。

文 献

1. H.Wada, K.Kaiden, T.Shimada, K.Tanabe and H.Morita. *Reports of Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd.*, 40, 253(1990)
2. G.Oertel. “Polyurethane Handbook” Hanser, Munich, Germany, (1985) 316
3. M. Ionescu, Ed. “Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”, Rapra Technology Limited., United Kingdom, (2005) 167-183
4. S.Okuzono, H.Kisaka, Y.Tamano and D.V.Lowe, *J.Cell.Plast.* 29, 462, (1993)

第4章 高振動吸収自動車シート用軟質ポリウレタンフォームの合成と物理特性

4.1 緒 言

自動車シートクッションの乗り心地性能は、大きく分けて3つの要素から構成されている。1点目は、乗員に対する着座姿勢のサポートに関する静的特性である。2点目は、道路表面から車体を通して伝わる振動の吸収であり、3点目はフォーム自体の耐久性である。静的特性は、力学的緩和挙動によって評価されてきた。自動車シートクッションの快適性の有無は、使用されるフォームのヒステリシスロス、サグファクター、通気性と反発弾性率によって評価されてきた。一方で、フォームの動的特性は、一般的に共振周波数、共振倍率のようなフォーム自体の振動特性によって評価されてきた。人間の体は、それぞれ異なった部位で異なった周波数に対して、応答もしくは振動を行う。自動車シートクッションに於いて、全ての振動を吸収することは不可能なので、4Hz から 6Hz の振動領域、できれば、乗員に最も不快な感覚をもたらす 6Hz 近辺の振動を吸収させることが有効である¹⁾。従来は、自動車シートクッションに於ける振動特性の改善は、フォームの厚み、硬度と通気性の調整の観点から研究されてきた。しかしながらこれらの研究は、自動車シートクッションに対する全ての要求性能を満足してはいなかった²⁾。この目標を達成するための一般的な方法として、フォームを高弾性化し、共振振動数を低く抑え、6Hz の伝達率を下げる方法が取られてきた³⁾。しかしながらこの方法では、共振周波数に於ける共振伝達率の値が高くなってしまい、1-20Hz 領域に於けるすべての振動を吸収、も

しくは遮断することが求められている自動車シートクッションに対する要求に対し、矛盾が生じてしまう。自動車シート製造における現在のトレンドは、バネを併用しない高反発フルフォームから、低反発フォームと高張力バネを併用する構造に移ってきた。新しい自動車シートクッションには、乗り心地を改善する目的で、低反発と 6 Hz での低い伝達率が求められている。

本章では、低不飽和物ポリプロピレングリコール（以下低モノオール PPG と略す）を用いた、自動車シート用軟質ポリウレタンフォームの開発を目的とした。

4.2 実 験

4.2.1 原 料

Table 4.1 に用いた PPG の化学特性を示す。実験には、旭硝子ウレタン株式会社製造の PPG を用いた。PPG の水酸基価（以下 OHV と略す）と不飽和度（以下 USV と略す）は、JIS 1557 に従って行った。PPG 中には、プロピレンオキシドを開環重合して PPG を製造する際に、副反応によって合成されるモノオールが含まれており、モノオールの官能基数を 1.0 とすれば、実際の PPG 官能基数（以下 F と略す）は、 F_n を PPG の開始剤の官能基数として以下の計算式（1）により求められる。

$$F = (\text{OHV}/56.1) / \{ [(\text{OHV}/56.1) - \text{USV}] [(1 / F_n) + \text{USV}] \} \quad (1)$$

各 PPG の分子量は OHV の値から導かれた。PPG-A は、複合シアン化物触媒（以下 DMC と略す）⁴⁾を用いて合成し、PPG-B と PPG-C は、

水酸化セシウム触媒⁵⁾、水酸化カリウム触媒をそれぞれ用いて合成を行った。すべての PPG は、イソシアネートとの反応性を調整するために、分子末端にエチレンオキサイドを反応させた。

Table 4.1 PPG properties

PPG	PPG-A	PPG-B	PPG-C
Hydroxly NO. (mg-KOH/g)	24.0	23.9	24.2
Molecular Weight	7013	7042	6955
Capped EO content(%)	17	17	14
Viscosity (mPa·s)	1600	1700	1300
Unsaturation value (m-eq/g)	0.017	0.030	0.096
Functionality of initiator	3.00	3.00	3.00
Actual functionality	2.78	2.63	2.08

PPG-A と PPG-B は Table 4.1 から極少量の副生成物（モノオール）しか含まないことがわかる。イソシアネートとしては、モールドフォーム成形においてポリオールシステムとの反応性、および伸び、引張強度などの力学物性が適切な、TDI-80 とポリメリック MDI を重量比 80/20 で調整した日本ポリウレタン株式会社製コロネート 1021 (NCO=44.8%)をそのまま使用した。

4.2.2 フォームの調製

試験用フォームサンプルは、スチール製 400 X 400 X 100 mm 金型

を使用し、ハンド発泡法により調製した。金型温度は、 $60\pm 1^{\circ}\text{C}$ に調整した。原料(ポリオールシステム/イソシアネート)の温度は、 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ に調整した。試験用フォームの全体密度は $50\text{kg}/\text{m}^3$ に設定した。本研究に用いた処方を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 Formulation of PPG based foams

Raw Materials	pbw
PPG ¹	60
Polymer Polyol ²	40
Crosslinker ³	3.0
Diethanol amine	1.0
Water	3.0
Amine Catalyst	0.6
Silicone Surfactant	1.0
C-1021	Isocyanate INDEX 100

1:PPG-A,PPG-B,PPG-C
2:PPG, Functionality 6, OHV=23mg-KOH/g, Viscosity=4500mPa·s(25^c)
Type of dispersed Polymer=Acrylonitril/Styrene Copolymer
3:OHV=445mg-KOH/g, Viscosity=4500mPa·s(25^c)

4.2.3 フォームの力学物性

フォームの機械物性は、JIS K7222、JIS K6400 に準拠して測定を行った。また、フォーム中の連続気泡の体積の割合を評価する目的で、ASTM D-1564 に従ってフォームの通気性を測定した。フォームの硬度は、直径 200mm の平らな円盤状の加圧盤を、試験片の初期厚みの $25\pm 1\%$ まで押し込み、静止後 20 秒経過した時の力を 25%-ILD の値で示した。フォームの反発弾性率は、試験片に、直径 $16\pm 0.5\text{mm}$ 、質量 $16\pm 0.5\text{g}$ の鋼球を高さ $500\pm 0.5\text{mm}$ から自由落下させ、鋼球が跳ね返った高さをボールリバウンドの値で示した。

4.2.4 静的特性

サグファクターとヒステリシスロスの値は、自動車規格 JASO B408-89⁶⁾ に従って測定を行った。サグファクターとは、フォームを厚み方向に 25%と 65%押し込んだ際に測定される力の比率を計算した値である。低い 25%ILD 値は、乗員にゆったりとした感覚を与え、一方で 65%押し込んだ際の高い ILD の値は、乗員への確かなサポート感覚を与える。ヒステリシスロスは、フォームが変形した際のエネルギーロス、もしくはエネルギー吸収量を表している。

4.2.5 動的特性

それぞれのフォームの振動特性は自動車規格 JASO B408-89 に従い、伊藤精機株式会社製シートクッション振動試験機と新光電機株式会社製差動変圧器および振幅変位計を組み合わせ、50kg 加重、入力振幅 5mm の条件で測定を行った。

4.2.6 耐久性

動的耐久試験は、フォームの厚み方向に対して 50%圧縮する操作を 80000 回繰り返し、圧縮試験後の硬度減少率を測定することで評価を行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 低モノオール PPG の力学物性への影響

Table 4.3 に合成したフォームの機械物性を示す。

Table 4.3 Mechanical properties of each foam

Foam	Foam-A	Foam-B	Foam-C
Overall Density(kg/m ³)	48.1	49.2	49.6
Core Density(kg/m ³)	43.6	44.7	44.8
25%-ILD(N/314cm ²)	224	202	185
Airflow(L/min)	38	77	84
Elongation(%)	88	78	81
Tensile Strength(kPa)	150	123	120
Tear Strength(N/cm)	6.1	5.2	5.0
Ball Rebound(%)	68	71	69

モノオール含有量の低い PPG は、引張強度、引裂強度とフォームの硬さ向上に有効である。これらの物性向上は、ポリマー分子量の増加によるものと推定される。官能基数とカローザスの式によって計算された理論的なポリマー分子量の関係を Figure 4.1 に示す⁷⁾。

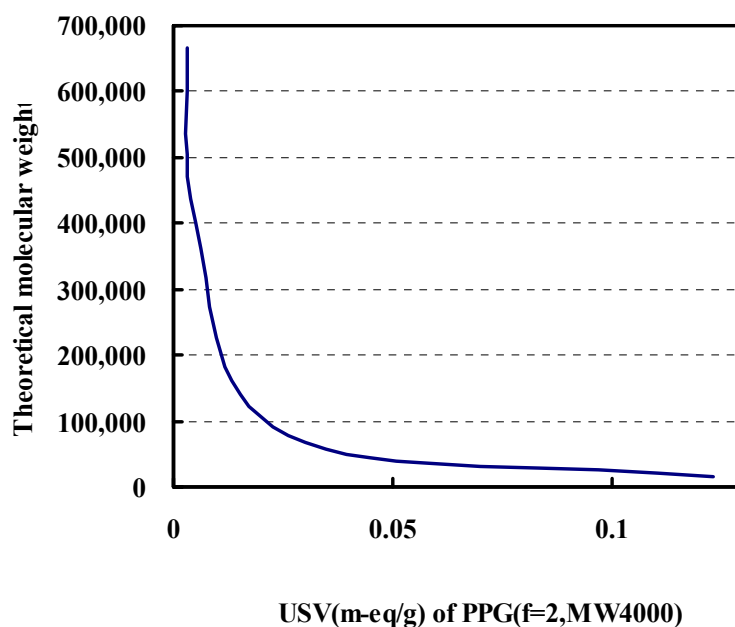


Figure 4.1 The relationship between molecular weight of polymer and monol contents in PPG by Carothers equation

PPG-A を原料として用いたフォーム（以下 Foam-A と略す）は、以上の理論により、優れた機械物性を示している。

4.3.2 自動車シートフォームの乗り心地

自動車シートフォームの乗り心地は、静的特性、動的特性と耐久性の観点から研究されてきた。自動車シートクッションの最近の流行は、良好な優れた物性を有する低反発フォームへと移行している。これらの力学特性に加えて乗り心地に与える PPG 中のモノオール含有量の影響に関し、以下で考察する。

4.3.3 低モノオール PPG の静的特性への影響

Table 4.4 に、それぞれのフォームの静的特性を示す。

Table 4.4 Statics properties of each foam

Foam	Foam-A	Foam-B	Foam-C
Sag Factor	2.84	3.02	3.11
Hysteresis(%)	20	21	21
Ball Rebound(%)	68	71	69
Static Spring Constant¹(N/m)	14.2	15.6	17.5

Static Spring Constant¹(N/m) : 荷重 490N

従来、高いサグファクターの値は、着座時に優れた快適性を示すと考えられてきた。初期の低い 25%ILD の値は、乗員にゆったりとし

た感覚を与え、一方で 65%押し込んだ際の高い ILD の値は、乗員への確かなサポート感覚を与えるが、サグファクターの値として、最低限 2.8 以上の値を有すれば、着座時に優れた快適性を与えることが出来るとの報告がある⁸⁾。ボールリバウンド試験が、軟質ポリウレタンフォーム表面の反発弾性率の測定に用いられた。近年、動的特性を改良する目的で、自動車シートフォームに対して 70%もしくは、それ以上の高反発性率が要求されてきた³⁾。しかしながら静的特性の場合に於いても、ボールリバウンドの結果と着座時の快適性との間には相関関係があることが、官能試験を専門とする試験官（パネラー）の評価によって示されている⁹⁾。パネラーの平均的な評価によれば、少なくとも 40%の反発弾性率が、着座初期の快適性の臨界点である事を示している。上記理論から、Foam-A は、自動車シートフォームに要求される静的特性を満足している。しかしながら、その静的特性の挙動は、他の PPG-B や PPG-C を原料に使用したフォーム（以下それぞれ Foam-B、Foam-C と略す）の挙動とは異なっている。この現象は、以下の理論によって説明する事ができる。Foam-A は幾つかの独立気泡と小さな穴の開いたフォームセルを有しており、そのために空気の出入の際に抵抗を受ける事が、Table 4.3 の Foam-B、Foam-C との Airflow 値の比較からも明らかである。一般的に、自動車シートクッション用フォームの快適性に関して、ヒステリシスロスの数値の増加は好ましくないと考えられていた¹⁰⁾が、それぞれのフォームのヒステリシスロスの数値はほぼ同じである。これらの理由としては、Foam-A 中の独泡率は増加したものの、PPG 中の大幅なモノオール量の低減によって、Foam-A 中のポリマー弾性率が大幅に向上したためと考えられる。

4.3.4 低モノオール PPG の動的特性力学物性への影響

近年、Griffin らは、シート乗員システムのモデリング実験により、乗り心地の研究を行ってきた¹¹⁻¹³⁾。しかしながら、自動車シート用フォームの振動吸収挙動は、Figure 4.2 に示したバネダッシュポットモデルで表す事ができることが以前から知られており¹⁴⁾、このモデルは自動車シート用フォームの機能メカニズムの理解に有効である¹⁾。自動車シート用フォームには、人体に対する振動の伝達を防ぐために、共振振動数と 6Hz に於ける伝達率を低くしたいとの要求がある。乗り心地のメカニズムは、圧縮、もしくは非圧縮流体を含んだ連通軟式フォームの動的力学挙動¹⁵⁻¹⁷⁾により研究されてきた。

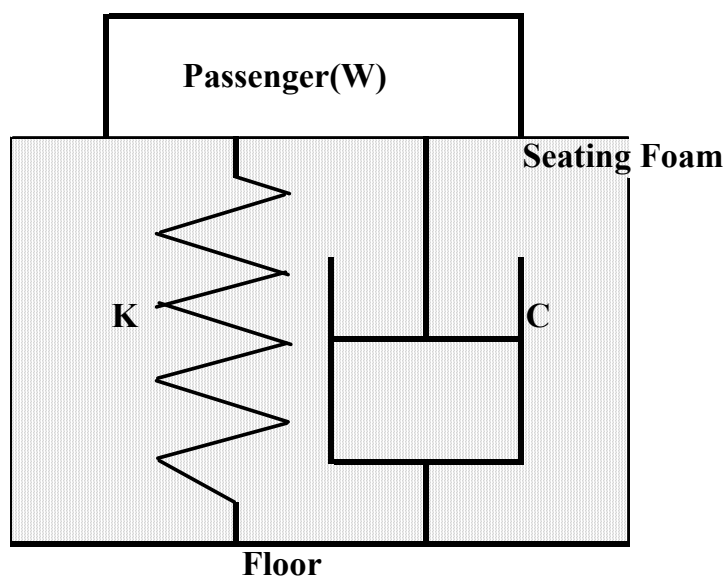


Figure 4.2 Spring and dash-pot model

Table 4.5 に各フォームの振動特性を示す。フォームの粘弾性応答は、バネ定数 K ($: \text{Nm}^{-1}$) と減衰定数 C ($: \text{Ns m}^{-1}$) を組み合わせたモデルで表すことが出来る¹⁾⁶⁾。共振振動数 $F_r(\text{Hz})$ および共振伝達率

Ar は、以下の方程式によって表される。

$$Fr = 1/2\pi(Kg/W)^{1/2} \dots\dots(2)$$

$$Ar = 1/C(KW/g)^{1/2} \dots\dots(3)$$

上記方程式において、g は重力加速度 (ms^{-2}) を表し、W は荷重 (N) を表している。各フォームの K と C の値を方程式 (2) と (3) から計算した。各フォームの K と C の値を、Table 4.5 に示す実験データを方程式 (2) と (3) に代入して求めた。

Table 4.5 Vibration characteristics of each foam

Foam	Foam-A	Foam-B	Foam-C
Resonance Frequency (Hz)	3.45	3.48	3.64
Transmissibility at Resonance Frequency	4.5	5.4	5.3
Transmissibility at 6Hz	0.65	0.70	0.80

計算結果を Table 4.6 に示す。

Table 4.6 Dynamic spring constant K and damping factor C of each foam

Foam	Foam-A	Foam-B	Foam-C
Dynamic Spring Constant K (Nm^{-1})	2.35×10^4	2.39×10^4	2.62×10^4
Damping Factor C (Nsm^{-1})	2.43×10^2	2.04×10^2	2.16×10^2

Foam-A のバネ定数は Foam-B と Foam-C の値よりも低い。一方、Foam-A の減衰定数は、Foam-B の値よりも高い。これらの結果は、バネ定数の値を小さくし、減衰定数の値を大きくすることを同時に行えば、フォームに於ける動的特性の改善が可能であることを示唆している。バネ定数の値を小さくすることは、PPG 中のモノオール含量を少なくすることで達成される。すなわち、これは既に 4.3.力学特性の項で議論されたことではあるが、ポリマーの分子量を大きくすることで、ポリマーマトリックスの弾性率が顕著に向上する。一方、フォーム中のセルは、骨格となるリブの部分とスキンと呼ばれる膜部分から構成されており、ウレア層が層分離して数秒後にセルの連通が起こる¹⁸⁾。そして最終的には、クラッシングの操作によりセル中のスキンは破られ、フォームの通気性は確保される。そのため従来は、フォームの独泡率制御は難しいと考えられていた。しかしながら Foam-A はクラッシング後も部分的に独泡部位を有し、他のフォームと比べて大きな減衰定数の値を示す。この理由としては、DMC 触媒によって合成された PPG を用いたフォームのウレアウレアハードドメインは小さく(<0.2 μ m)、リブ中に均一に分散しているために¹⁹⁾、ウレアウレアハードドメインが連通化の機能を果たせないためと推定される。

4.3.5 耐久性(Durability)

日本自動車規格 (JASO B 408-89) に従い、フォームを厚み方向に 50%、80000 連続で圧縮した後の硬度変化率でフォームの耐久性を評価した。結果を Table 4.7 に示す。

Table 4.7 Durability1 of each foam

Foam	Foam-A	Foam-B	Foam-C
CLD Loss(%)	13.8	14.2	14.6

これらのデータは、Foam-B が Foam-C に比較して、優れた耐久性を持っており、さらにフォームの耐久性を向上させるには、Foam-A を用いると有効である事を示している。以上の結果から、耐久性の向上にはフォーム中のポリマー分子量、および架橋密度の増加が有効であることが示唆されている。

4.4 本章の要約

本章では、静的特性、動的特性、耐久性の観点から自動車シートの乗り心地性能を評価し、低モノオール PPG による性能向上の機構を明らかにした。

静的特性に関し、サグファクター、ヒステリシス、反発弾性率により評価を行った。全ての評価に於いて、自動車シート用フォームの原料となる PPG 中のモノオール量を大幅に低減することで、生成するポリマーの分子量およびポリマー中の架橋密度が増加し、上記特性が大きく向上することを明らかにした。

動的特性および耐久性に関しては、自動車規格 JASO B408-89 に従い評価を行った。PPG 中のモノオール量を大幅に減らすことで、生成するポリマーの弾性率が向上し、共振振動数が低く抑えられることをバネーダッシュポットモデルを用いて明らかにした。また、上記モデルから得られた理論により、フォームの独泡率を調整するこ

とでフォームの共振振動数に於ける伝達率を低く保てることも明らかにした。

文 献

1. F.M.Casati, R.M.Herrington, R.Broos, and Y.Miyazaki, *J.Cell.Plast*, 34, 430 (1998)
2. T.Sato, F.Nakamura, and O.Kondo, Proceedings of the Fourth International Pacific Conference on Automotive Engineering, (1987, Melbourne) 299
3. K.W.Suh, C.P.Park, M.J.Maurer,M.H.Tusim, R.D.Genova, R.Broos, and D.P.Sophiea, *Adv.Mater.*, 12, 23 (2000)
4. M. Ionescu, “Chemistry and Technology of polyols for Polyurethanes”, Rapra Technology Limited., United Kingdom, (2005), 167-183
5. *ibid*, p. 69
6. Japanese Automobile Standard Organization, B 408-89, (1989)
7. S.D.Seneker, N.Barksby, and B.D.Lawrey, Proceedings of the Polyurethanes Expo’96, (1996, Las Vegas), p.305
8. N.C.Hilyard, “Mechanics of Cellular Plastics”, Applied Science Publishers Ltd., England, (1982), Chapter3, p.105
9. *ibid*. p.103
10. *ibid*. p.102
11. T.E.Fairly, and M. J. Griffin, *J. Biomechanics*, 22, 81,(1998)
12. L.Wei, and M. J. Griffin, *J. Sound. Vib.*, 212,855, (1998)
13. L.Wei, and M. J. Griffin, *J. Sound. Vib.*, 214,121, (1998)
14. J. H.Varterasian, SAE Paper, NO. 770249 (1977), p.1-10
15. A.N.Gent, and K.C.Rusch, *Rnbb.Chem.Tech.*, 39, 389, (1966)

16. R.E.Blake, C.M.Harris, and C.E.Crede, Eds.,“Shock and Vibration Handbook”, 2nd Edn, McGraw-Hill, Chap.41
17. N.C.Hilyard, *J.Sound. Vib.*, 32, 71, (1974)
18. K.Yasunaga, R.Neff, and C.W.Macosko, *J. Cell. Plast*, 32, 427, (1996)
19. Y.Toyota, N.Hasegawa, H.Wada, A.Horie, S.Hatano, T.Sasaki, and S.Oki, Proceedings of the Polyurethanes World Congress, (1997, Amsterdam) 421

第5章 低モノオールPPGを基材とする高活性RIMエラストマーの構造と物性

5.1 緒 言

RIM (Reaction Injection Molding) 法とは、ウレタン、ウレア¹⁾²⁾、ナイロン、エポキシ、ジシクロペンタジエン³⁾等の熱硬化及び熱可塑性樹脂の成形方法であり、Figure 5.1 に示すように「主たる2種類以上の低分子量、低粘度の液を圧力下で混合室に導き、衝突混合させて密閉金型中に射出することを特徴とする射出成形方法である。1977年に Ludwico らによって、ポリウレタン RIM エラストマーの耐熱性、生産性を向上させる目的で、鎖延長剤に芳香族ジアミンを用いるポリウレタンウレア RIM エラストマーが開発され、自動車のバンパーをはじめとする各種自動車部品に使用されてきた⁴⁾。

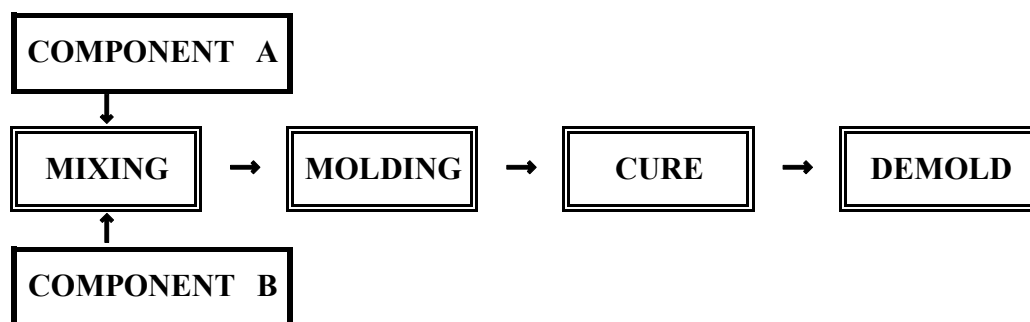


Figure 5.1 Process of reaction injection molding (RIM)

ポリウレタンウレア RIM エラストマーは、Figure 5.2 に示すように⁵⁾イソシアネートと鎖延長剤が反応してできたハードセグメントとポリエーテル鎖からなるソフトセグメントが相分離した構造をして

おり、この相分離構造が物性に大きな影響を与える。

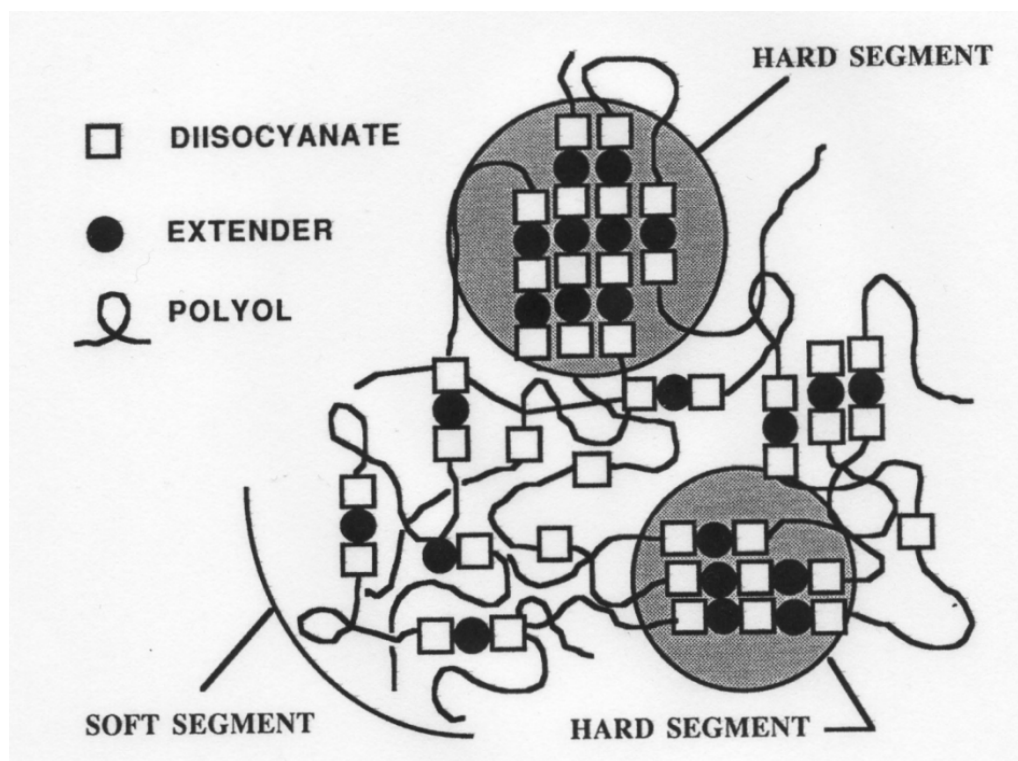


Figure 5.2 Phase separation structure in segmented polyurethaneurea

主原料のひとつであるポリプロピレングリコール（以下、PPG と表す）は、水酸化カリウム（KOH）等のアルカリ金属水酸化物触媒（以下、アルカリ触媒と表す）を用いたアニオン重合によって工業的に製造されており、プロピレンオキサイド（以下、PO と表す）重合の際に、モノオールと呼ばれる副生物が生成することは広く知られている⁶⁻⁸⁾。モノオールの生成は、ポリウレタン樹脂を製造する際の架橋、高分子量化を妨げ、ポリウレタン樹脂の物性低下を引き起こす。複合金属シアン化物錯体（DMC）触媒は、モノオールの生成量を大幅に低減し、従来のアルカリ触媒では不可能であった分子量

10000 以上の超高分子量 PPG の合成を可能にした。また、ウレタン RIM エラストマーの耐熱性、生産性を向上させる目的で鎖延長剤に使用される芳香族ジアミンは、エチレングリコールなどの脂肪族ジオールと比較してイソシアネートとの反応性が高く、本用途の鎖延長剤として使用するためには特定の置換基を導入してイソシアネートとの反応性を調整する必要がある。

本研究では、ハードセグメント成分である鎖延長剤の構造、およびソフトセグメント成分を構成する PPG の副生成物（モノオール）量の違いに着目し、これらの因子が相分離構造に与える影響を明らかにすることにより、ポリウレタンウレア RIM エラストマーの更なる性能向上の可能性を探ることを目的とした。

5.2 実 験

5.2.1 原 料

実験に使用した PPG を、まとめて Table 5.1 に示す。実験には、旭硝子ウレタン株式会社製の PPG を用いた。3 官能及び 2 官能開始剤に、水酸化カリウム (KOH) 触媒を用いてプロピレンオキサイドを付加重合して合成した PPG-A-1 および PPG-A-2 と、同じく 3 官能及び 2 官能開始剤に、複合シアン化物錯体 (DMC) 触媒で合成した PPG-B-1 および PPG-B-2 を用いた。全ての PPG は、水酸基価が 29.0 ± 1.0 を満たすように合成され、実質的な官能基数の物性への影響を評価する場合には、各々をブレンドして用いた。

イソシアネートには、ピュア MDI を一部プレポリマー変性した日本ポリウレタン工業株式会社製コロネート C-1040 (NCO 含有量 23.0%) をそのまま使用した。

Table 5.1 Raw materials of polyurethaneurea RIM elastomer

Polypropylene Glycol^{*1}	Hydroxyl NO. (meqKOH/g)	Functionality of Initiator	USV^{*2} (meq/g)
PPG-A-1	29.2	3	0.070
PPG-A-2	29.3	2	0.070
PPG-B-1	29.1	3	0.015
PPG-B-2	29.6	2	0.014

***1 Produced by ASAHI GLASS URETHANE CO.,LTD**

***2 measured by JIS K-1557/2007**

Chain Extender,Catalyst and Isocyanate

2-Chloro-p-phenylenediamine(CPA^{*3})

Diethyltoluenediamine(DETDA^{*4})
(Mixture of 2,4-/2,6-(80/20))

t-Butyltoluenediamine(t-BuTDA^{*5})
(Mixture of 2,4-/2,6-(80/20))

Amine Catalyst(Dabco 33LV^{*5})

Dibutyltindilaurate(DBTDL^{*6})

Isocyanate(CORONATE 1040^{*7} (NCO=23.0%))

***3 Produced by NIPPON KAYAKU CO.,LTD**

***4 Produced by ETHYL CHEMICAL CORP.**

***5 Produced by AIR PRODUCTS AND CHEMICALS.INC.**

***6 Produced by TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD**

***7 Produced by NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO.,LTD**

芳香族ジアミンは、エチレングリコールなどの脂肪族ジオールと比較してイソシアネートとの反応性が高く、本用途の鎖延長剤として

使用するためには、特定の置換基を導入してイソシアネートとの反応性を調整する必要がある、既に 3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンと 3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンの混合物（以下、DETDA と表す）や 2-メチル-4-tert-ブチル-1,3-フェニレンジアミンと 4-メチル-6-tert-ブチル-1,3-フェニレンジアミンの混合物（以下、tBu-TDA と表す）を鎖延長剤に使用した報告がある⁹⁻¹¹⁾。本実験では、分子中に塩素原子を含む 2-クロロ-1,4-フェニレンジアミン（以下、CPA と表す）¹²⁾、DETDA、tBu-TDA を鎖延長剤に使用した。それぞれの化学構造式を Figure 5.3 に示す。

CPA

DETDA

t-BuTDA

Figure 5.3 芳香族ジアミン鎖延長剤の化学構造式

5.2.2 RIM エラストマーの調製

Table 5.2 に物性測定に用いた成形処方を示す。試験体（500mm X 500mm X 3mm）の成形は、新潟鉄工（株）製 RIM 成形機（MG50/80）

により行った。成形条件を Table 5.3 に示す。本実験では、原料中に含まれる微量の水分を考慮して、NCO Index で表されるイソシアネート基(-NCO) /水酸基(-OH)の配合比率を、1:1 とした場合の Index100 よりも、僅かにイソシアネート基の比率が高い Index 105 に設定して成形を行った。

Table 5.2 Formulation for polyurethaneurea RIM elastomer

Polypropylene glycol	100 pbw
Chain extender	25-30
Dabco 33LV	0.39
DBTDL	0.10
Isocyanate	NCO Index 105

Table 5.3 Processing conditions in high pressure machine foaming

Stream temperature / ℃	
Polyol	40
Isocyanate	40
Mold temperature / ℃	70
Demold time / sec	30
High pressure foaming machine	NIIGATA MG50/38
Shot rate / g·sec⁻¹	1000
Shot pressure / MPa	
Polyol	15
Isocyanate	15

5.2.3 力学物性

成形品硬化時間の目安となるキュア性は、射出開始から 20 秒で成形品を金型から取り出した後、直ちに 180 度に折り曲げてクラックの発生しなくなる時間をクラックフリータイム (CFT) として評価した。曲げ弾性率、引張強度、伸び物性は、成形後 120℃で 1 時間ポストキュアを行った後、23℃、50%の恒温恒湿室にて 24 時間以上保管した後、JISK7171, JISK6251 の測定法に準拠して測定を行った。耐熱性の指標となるヒートサグ (熱垂下性) は、ASTM D-790、D-3769 に基づいて測定を行った。動的粘弾性の測定には、オリエンテック製レオバイブロン DDV-III EA を使用した。形態観察として、走査型電子顕微鏡 (以下, SEM と表す) 観察は、サンプルを凍結破断した後、酸素プラズマ処理によってソフトセグメントを除去し、日立製作所製 FE SEM S-800 にてハードセグメントドメインの観察を行った。また透過型電子顕微鏡 (以下, TEM と表す) 観察は、OsO₄ 染色後、超ミクロトームにて切片を調製し、日本電子製 TEM JEM-100CX にて観察を行った。通常の RIM 成形ではポストキュアは行われませんが、反応完結後の最終物性の確認を目的に、今回の実験では必要に応じて大気圧下、120℃、1 時間のポストキュアを行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 芳香族ジアミン鎖延長剤の影響

Table 5.2 の成形処方に基づき、合成に使用した芳香族ジアミン鎖延長剤およびイソシアネートの量から、ポリウレタンウレア RIM エラストマーのハードセグメント含有量をもとめた。その後、ポリウ

レタンウレア RIM エラストマー中のイソシアネートと PPG の反応で得られるウレタン結合の濃度、およびイソシアネートと芳香族ジアミン鎖延長剤の反応で得られるウレア結合の濃度を計算によりもとめた。結果を Table 5.4 に示す。Table 5.4 から、合成したポリウレタンウレアのハードセグメントは、大部分が凝集力の強いウレア結合で構成されていることがわかった。次に、3 種類の鎖延長剤を用いて成形した試料の機械物性を Table 5.5 に示す。鎖延長剤の配合量は、曲げ弾性率が 300~350MPa になるように調整した。なお、RIM 成形の実態に合わせて、全て試料は成形後にポストキュアを行わずに物性測定を行った。曲げ弾性率がほぼ一定の条件下では、引張強度に大きな差はみられなかったが、破断伸びは t Bu-TDA を用いた系が最も優れていた。

Table 5.4 Structural Factor of Polyurethaneurea RIM Elastomer

Chain Extender	Hard Content^{*1} (%)	Urea Bond (mol/g)	Urethane Bond (mol/g)
CPA	50.5	1.73X10⁻³	2.69X10⁻⁴
DETDA	51.1	1.73X10⁻³	2.69X10⁻⁴
t-BuTDA	49.6	1.73X10⁻³	2.79X10⁻⁴

***1 Hard Content (%) = Chain Extender(%) + Isocyanate(%)**

物性値の中で最も顕著な差が見られるのは、耐熱性の指標となるヒートサグの値であった。CPA を用いたサンプルは、DETDA、tBu-TDA を用いた系に比べて良好な結果を示した。ポリウレタンウレア RIM エラストマーの耐熱性に大きく影響する因子としては、ハードセグメントとソフトセグメントからなるミクロ相分離構造、ハードセグメントの結晶性が考えられる。ミクロ相分離構造を制御するには、

各種原料の溶解度パラメーター等を考慮する方法¹³⁾¹⁴⁾や触媒の処方による反応性調整法¹⁵⁾¹⁶⁾、ポリオールシステムとイソシアネートの混合方法を変える方法等¹⁷⁾が報告されている。試料のミクロ相分離構造を確認するため、TEMによる形態観察を行った。観察結果をFigure 5.4に示す。

Table 5.5 Physical properties of polyurethaneurea RIM elastomer

	Chain extender		
	CPA	DETDA	tBU-TDA
Flexible modulus / Mp	341	323	297
Tensile strength / Mpa	17.6	16.5	17.4
Elongation / %	276	220	324
Heat Sag ^{*1} / mm	6.0	9,7	26.9

***1 Overhang 100mm, 120°C, 1hr**

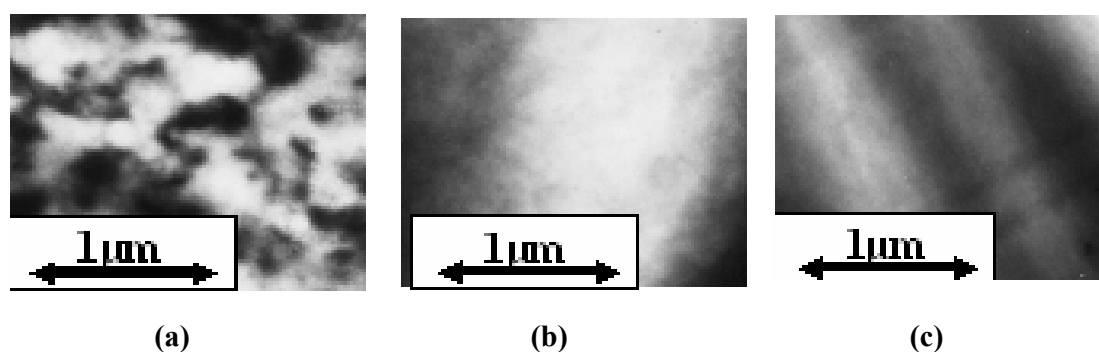


Figure 5.4 TEM images of polyurethaneurea RIM elastomers with different aromatic amine chain extenders

(a) CPA (b) DETDA (c) t-BuTDA

CPA 系では、相分離に起因すると考えられる微結晶を観察することができた。しかし、DETDA、tBu-TDA 系では、明確な微結晶を観察することはできなかった。 CPA 系では、これら微結晶のソフトセグメント中への充てん補強効果により、耐熱性の指標となるヒートサグにおいて、良好な値を示したと考えられる。

5.3.2 ポリプロピレングリコール構造の影響

KOHを代表とするアルカリ触媒で合成された PPG-A を用いたポリウレタンウレア RIM エラストマーの、モルフォロジーや機械物性に与えるソフトセグメント成分の影響に関しては既に報告されている¹⁸⁾。DMC 触媒によって合成された PPG-B は、副生物であるモノオール¹⁸⁾の生成量が極めて少なく、重合過程でのイソシアネートと鎖延長剤、ポリオールによる鎖延長反応を阻害する割合が小さく、樹脂の硬化促進、機械物性の向上が期待できる。そこで、鎖延長剤を CPA に固定し、ポリウレタンウレア RIM エラストマーに与える PPG の影響を調べた。PPG-A と PPG-B の各々 2 官能 PPG と 3 官能 PPG を組み合わせたブレンドポリオールを用いた。Table 5.6 に用いたブレンドポリオールの実質的な OH 基の官能基数を示す。実質的な官能基数は、(1)式を用いて求めた。

$$F = (OHV / 56.1) / [\{ (OHV / 56.1) - USV \} \times (1 / Fn) + USV] \quad (1)$$

F: 官能基数, OHV: 水酸基価 (mg-KOH/g), USV: 不飽和度 (m-eq/g)

Fn: 定義上の官能基数 (例: ジオールの場合は 2)

これらの PPG を用いて合成したポリウレタンウレア RIM エラスト

マーにおける平均官能基数のキュア性に対する影響を Figure 5.5 に示す。

Table 5.6 Average functionality*¹ of blended polyols

Average functionality	Blended polyol
1.95	PPG-B-2(100)
2.01	PPG-A-1/PPG-A-2(50/50)
2.13	PPG-A-1/PPG-A-2(70/30)
2.31	PPG-B-1/PPG-B-2(50/50)
2.36	PPG-A-1(100)
2.84	PPG-B-1(100)

*1 : Average functionality was calculated by USV

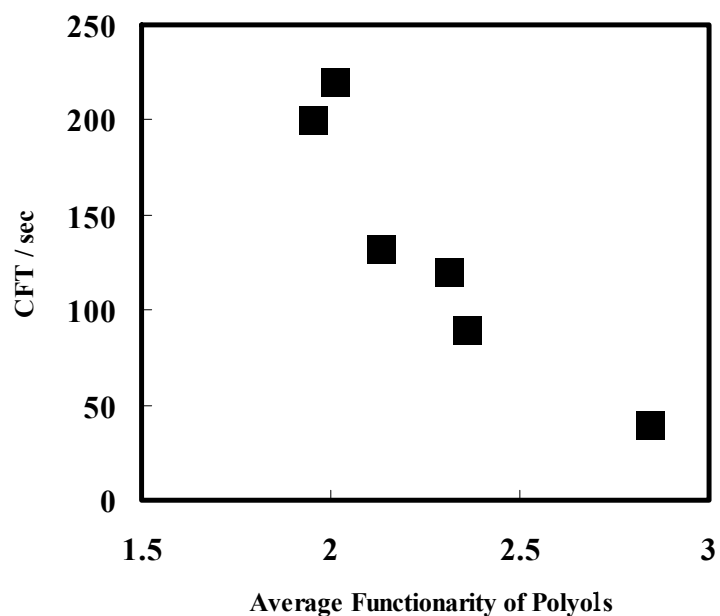


Figure 5.5 Relationship between average functionality and crack free time

Figure 5.5 から、PPG、鎖延長剤と変性 MDI で構成されるポリウレタンウレア RIM エラストマーは、反応率の上昇と共に重合が進行して高分子量化するが、PPG の平均官能基数の増加によって架橋点が増加し、塑性変形から弾性変形への変化点である CFT が早くなった。CFT が早くなることで、ポリウレタンウレア RIM エラストマーを金型から取り出す際の破れ等の不良率を低減できるだけでなく、成形時の金型内での硬化時間が短縮され、生産性向上に大いに貢献できる。しかし、Figure 5.6 に示した機械物性は、PPG-B を用いた場合と PPG-A を用いた場合とでは違いが見られる。

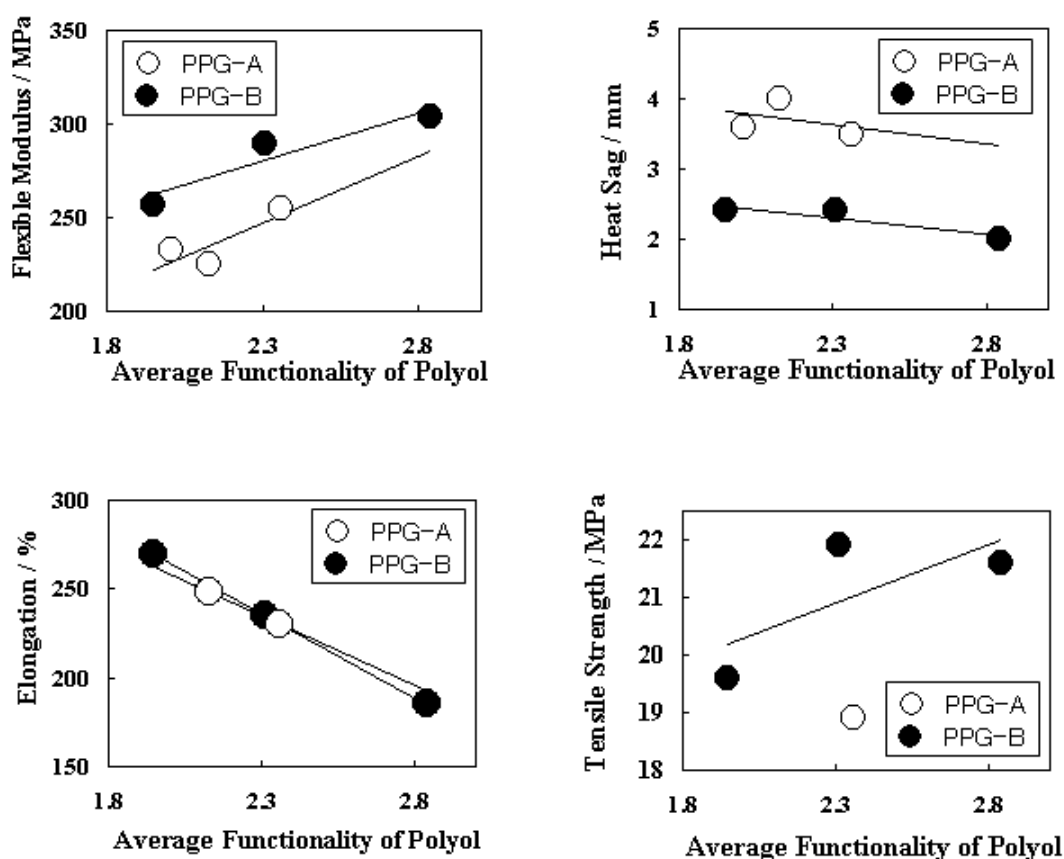


Figure 5.6 Physical properties of polyurethaneurea RIM elastomers

伸びは、硬化特性同様に PPG の平均官能基数との間に一元的な関係が見られるが、曲げ弾性率、引張強度、ヒートサグに関しては、PPG-B を用いた場合の方が PPG-A を用いた場合よりも良好な結果が得られた。PPG-A のように多量のモノオールが存在する系では、イソシアネートと鎖延長剤、ポリオールによる反応をモノオールが阻害し、エラストマーの分子量が大きくなるために、実質的な PPG の官能基数を同じにした場合でも、上記物性低下への影響が表れると考えられる。また、伸び物性に関しては、PPG の違いによる明確な物性差は見られない。これは、上記理由による引張強度の低下と、イソシアネート／モノオールの反応によって生成したオリゴマーが可塑剤として働くためと推定した。PPG-A と PPG-B を用いて、ポリウレタンウレタ RIM エラストマーの動的粘弾性に対する平均官能基数の影響を Figure 5.7 に示す。

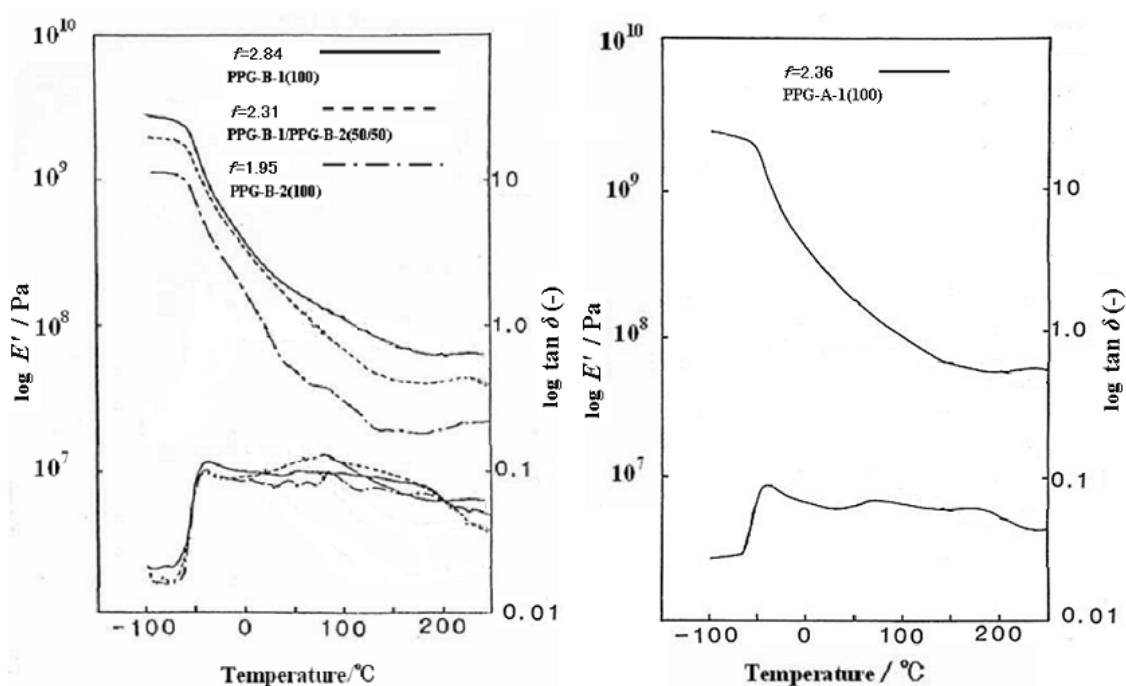


Figure 5.7 The dynamic mechanical spectroscopy of polyurethaneurea RIM elastomers with different functionality of polyols

Figure 5.7 から、主分散のピーク強度が弱く、明確なゴム状平坦域を観察する事が出来ないことから、ポリウレタンウレア RIM エラストマーは相混合が進んだ部分相溶系であると考えられる。また、平均官能基数の増加と共に、高温での貯蔵弾性率の低下が小さくなっていることがわかる。特に平均官能基数 2.31 と 2.84 の試料を比較すると、室温付近ではほぼ同じ貯蔵弾性率の値を示すにもかかわらず、150℃付近では 2.84 の試料が高い値を示した。同様の傾向は、平均官能基数 2.36 の PPG-A を用いた場合も同様であり、150℃付近では 2.84 と 2.31 の中間の数値を示した。これらの結果は、PPG 選定の際には PPG の開始剤の官能基数だけではなく、PPG 中のモノオール量を考慮する事が重要であることを示唆している。これは、PPG の平均官能基数の増加に伴い、ポリウレタンウレア RIM エラストマー中の架橋点濃度が上昇し、ハードセグメントによる PPG 鎖のミクロブラウン運動の抑制で転移域が広がっている。以上のことから、平均官能基数の増加は、150℃から 230℃付近までの高温域での貯蔵弾性率の保持に有効と考えられる。

5.3.3 高次構造への低不飽和物ポリプロピレングリコール分子量の影響

RIM 成形体に使用される PPG を PPG-A から PPG-B に変更することは、RIM 成形体の重合特性、および機械物性の改善に有効であることを示したが、PPG-A では官能基数あたりの分子量を 2000 以上にするのは困難な為、PPG-B の分子量の違い(6000,8000,10000)によるポリウレタンウレア RIM エラストマーの相分離構造への影響を動的粘弾性測定及び SEM 観察により確認した。動的粘弾性の温度依存性を Figure 5.8 に、SEM 写真を Figure 5.9 に示す。Figure 5.7 から、PPG

の分子量を大きくするに従って、 -50°C 付近の主分散ピークの半値幅は若干狭くなり、高温域での動的貯蔵弾性率の値が僅かに高くなっていることから、相分離が進行し、ゴム状平坦域の弾性率がハードセグメントの充填補強効果により増加したと考えられる。

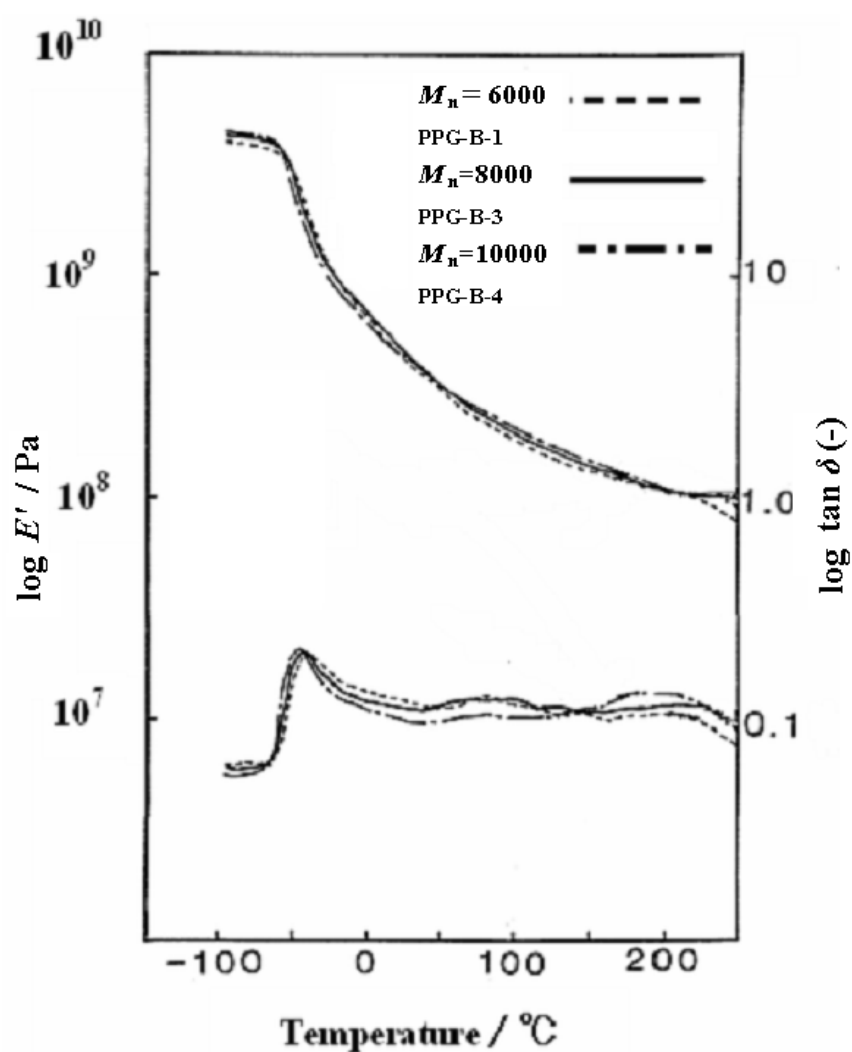


Figure 5.8 The dynamic mechanical spectroscopy of polyurethaneurea RIM elastomers with different molecular weight of polyols

また、PPG からなるソフトセグメントを酸素プラズマエッチングに

よって除去した後、ハードセグメントの構造を SEM 観察した Figure 5.8 から、PPG の分子量を大きくするに従って、ハードセグメントの構造が微細化し、分子量 10000 の PPG を用いた場合には、 $0.05\mu\text{m}$ 以下の微結晶が連なった構造が観察された。これは、PPG 分子量の増加でソフトセグメントの架橋間分子量が増大し、その結果相分離が進行してソフトセグメントのミクロブラウン運動が活発化したためと考えられる。これら微結晶のソフトセグメント中への充てん補強効果により、 150°C から 230°C の領域で貯蔵弾性率の値が保持されている。この効果により、使用する PPG の分子量を大きくすることで、 150°C から 230°C 領域の耐熱性を改善できることが示唆されている。

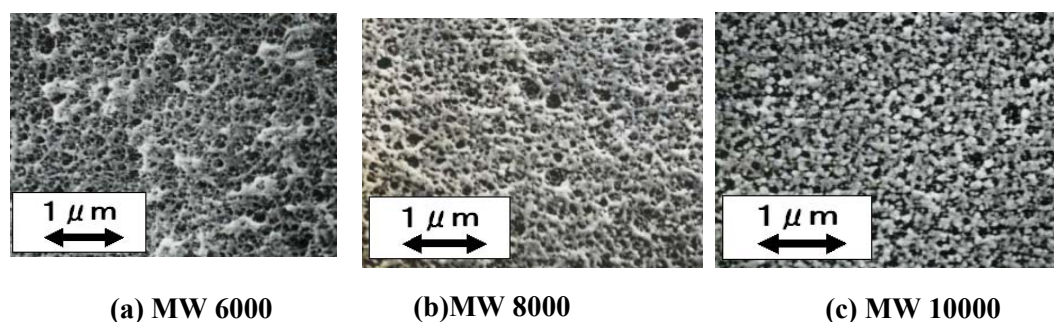


Figure 5.9 SEM micrographs of polyurethaneurea RIM elastomers with different molecular weight of polyols
(a) MW:6000 (b) MW:8000 (c) MW:10000

5.3.4 高次構造へのポストキュア条件の影響

PPG の分子量を大きくすることで、ポリウレタンウレア RIM エラストマーの相分離進行が示唆されたが、製造ライン上での高温塗装による工程短縮を目的に、従来のポストキュア条件(120°C , 1hr) より

も高温条件でポストキュアを行った場合の、高温特性改良の指針を確認した。PPG としては、150℃から 230℃の領域での耐熱性能、反応液の流動性を考慮して、分子量 8000 の PPG-B-3 を選定した。

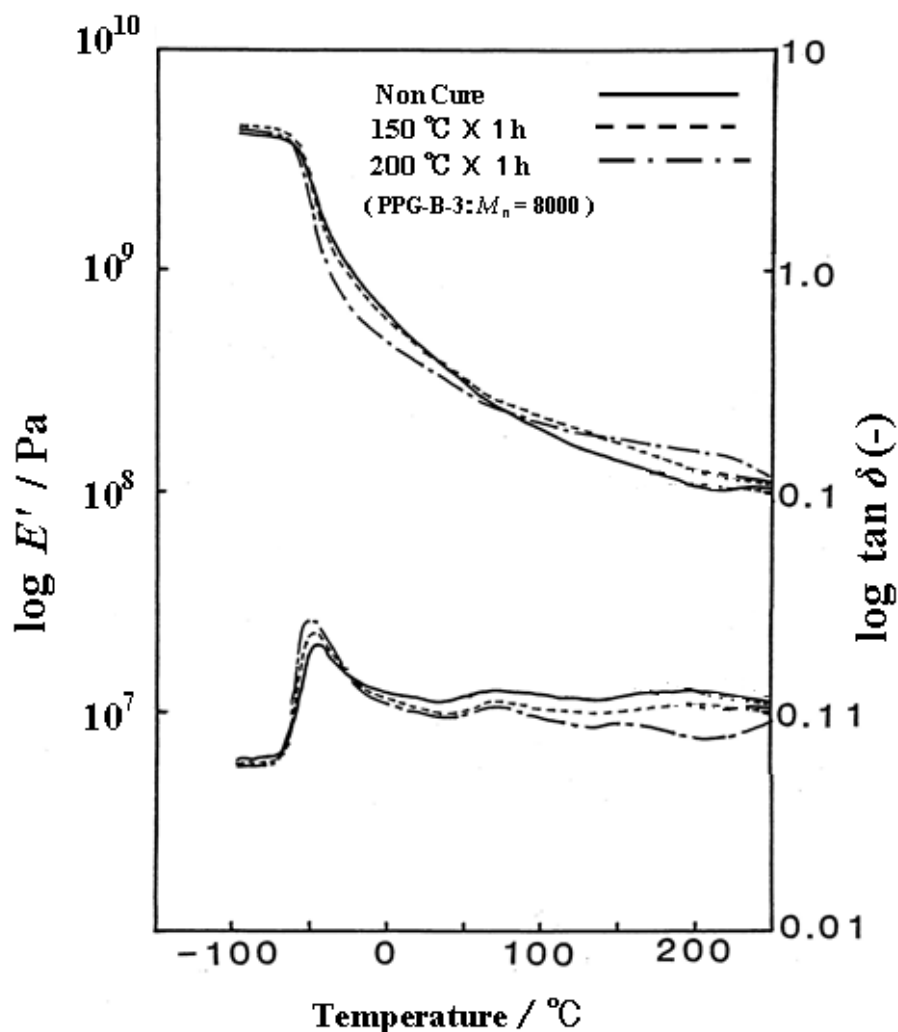


Figure 5.10 The dynamic mechanical spectroscopy of polyurethaneurea RIM elastomers with different post cure conditions

Figure 5.10 の結果から、主分散ピークの値は、ポストキュア条件を高温にするに従い、若干低温側にシフトし、強度も上昇した。また、ポストキュアを行っていない RIM エラストマーの 200℃以上での E' の上昇も 150℃、200℃とポストキュア温度を上げるに伴い、殆

ど無くなる事がわかった。200℃でポストキュアを行った場合は、PPGの分子量を大きくした場合以上に相分離が進行し、ゴム状平坦域が明確化して高温域での弾性率保持が大幅に改善されている。これも、ハードセグメントの充てん補強効果によると考えられる。

次に Figure 5.11 の SEM 観察の結果から、ポストキュア温度を 200℃まで上げた場合には、PPG の分子量を 10000 にした場合と同様の 0.05 μm 以下の微細な球晶が連なった構造が観察された。これは、ポストキュア温度を上げるに従い、相分離が進行して、ハードセグメントを主成分とした微結晶が成長したことを示唆している。

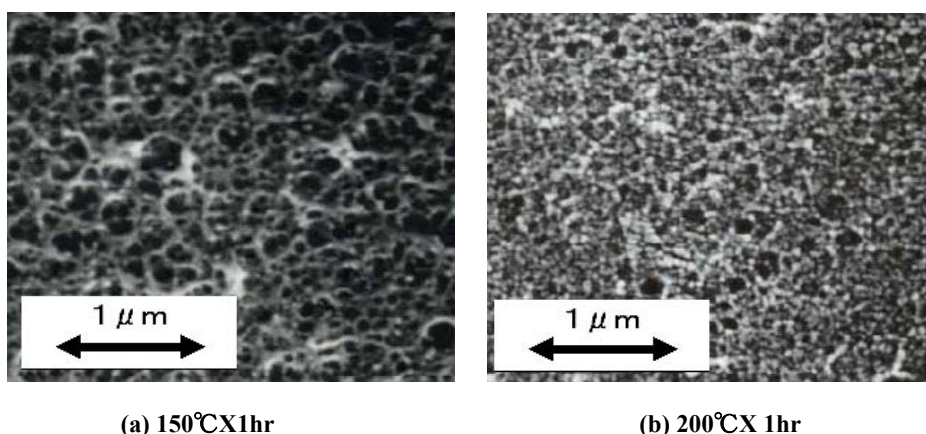


Figure 5.11 SEM micrographs of polyurethaneurea RIM elastomers with different post cure conditions (PPG-B : MW=8000)

5.4 本章の要約

ポリウレタンウレア RIM エラストマーへのアミン鎖延長剤、PPG の影響を機械物性、動的粘弾性挙動、TEM、SEM による形態観察により確認した。耐熱性の指標であるヒートサグ値の比較から、鎖延長剤として CPA を用いた場合は、相分離に起因すると考えられる微結晶のソフトセグメント中への充てん補強効果により、良好なヒー

トサグの値が得られたと考えられる。PPG の平均官能基数の増加によってポリウレタンウレア RIM エラストマーの架橋点が増加することで、生産性および機械物性が向上するだけでなく、150℃から 230℃領域での耐熱性が向上した。これは、架橋密度の増加だけでなく、温度上昇により分子鎖の熱運動が活発化し、エントロピー弾性によって弾性率が高くなったためと推定した。従来の技術では製造が困難であった高分子量 PPG-B を用いた検討では、PPG の高分子量化に従ってソフトセグメントの架橋間分子量が増大し、相分離が進行してソフトセグメントのミクロブラウン運動が活発化した。その結果 0.05 μm 以下の微結晶が形成され、微結晶のソフトセグメント中への充てん補強効果により、230℃付近の領域まで貯蔵弾性率の値が保持された。また、ポストキュア温度を 200℃まで上げた場合には、PPG の分子量を 10000 にした場合と同様に 0.05 μm 以下の微結晶が連なった構造が観察された。ポストキュア温度を上げるに従って相分離が進行し、PPG 分子量を大きくした場合と同様に 150℃から 230℃付近までの耐熱性向上効果が得られた。以上のことから、ポリウレタンウレア RIM エラストマーの物性、および生産性向上の為には、PPG の開始剤の官能基数だけではなく、モノオール量を考慮した PPG の実質官能基数を考慮することが重要であることが示唆された。

文 献

1. D.G.Schlotterbeck, G.Matzke, P.Horn, and H.U.Schmit, Proceedings of the SPI 31st Annual Technical/Marketing Conference (October 18-21, 1988, Philadelphia, Pennsylvania) 298
2. E.F.Cassidy, E.Huygens, and J.V.Assche, Proceedings of the SPI 32nd Annual Technical/Marketing Conference (October 1-4, 1989, San

Francisco, California) 297

3. L.Matejka, C.Houtman, and C.W.Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.* , 30 , 2787 (1985)
4. W.A.Ludwico, and R.P.Taylor, SAE Tech. Paper, 770836(1977)
5. R.E.Camargo, C.W.Macosko, M.V.Tirrell, and S.T.Wellinghoff, *Polmyer* ,26, 1145 (1985)
6. L.E.St.Pierre, and C.C.Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3432 (1956)
7. J.Dege, R.L.Harris, and J.S.Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3374 (1959)
8. D.M.Simons, and J.J.Verban, *J.Polym. Sci.*, 44, 303 (1960)
9. Y.Gao, Y.Xiu, Z.Pan, C.H.Wang, and S.Ying, *J. Apply. Polym. Sci.*, 53, 23 (1994)
10. W.F.Burgoyne, and Jpn.KokaiTokkyoKoho 1987-50320 (1987)
11. J.P.Casey, W.F.Burgoyne, and J.E.Lewis, *J. Cell. Plast.*, 22, 6, 464(1986)
12. H.Kojima, Jpn.KokaiTokkyoKoho 1983-32626 (1983)
13. A.J.Ryan, J.L.Stanford, and R.H.Still, *Polymer Communications*, 29, July (1998)
14. A.J.Ryan, J.L.Stanford, and R.H.Still, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 13, 2 (1990)
15. R.E.Camargo, C.W.Macosko, M.V.Tirrell, and S.T.Wellinghoff, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 719 (1982)
16. N.Luo, D.Wang, and S.Ying, *J. Polym. Sci. ,Part B: Polym. Phys*, 35, 6, 865 (1997)
17. H.Nishimura, H.Kojima, T.Yarita, and M.Noshiro, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 585 (1986)
18. G.Wang, B.Fang, and Z.Zhang, *Polymer* 35, 15, 3178 (1994)

第6章 総 括

本研究では、ポリウレタンフォームに使用される有機フッ素系発泡剤（フロン）の使用停止、およびポリウレタンフォームの物性向上に対する課題を解決する手段として、主にポリプロピレングリコール（以下 PPG と略す）中に含まれるモノオール量を極限まで削減した PPG を開発し、低モノオール PPG を基材とするポリウレタンフォームを創製するための基礎的な知見を見いだすことを目的に、構成成分である各種 PPG を合成し、合成した PPG 及びそれらを基材としたポリウレタンフォームの構造と物性の関係に明らかにした。また、本研究結果から、ポリウレタンフォームの将来に亘る高性能化の指針を示した。

ポリウレタンフォームは、PPG と短鎖グリコール、短鎖ジアミンからなる架橋剤、鎖延長材に発泡剤、触媒等を加えた後、ジイソシアネートを加えて、ワンショット法と称される塊状重合反応により成形される発泡体である。高次構造的には、ジイソシアネート、短鎖グリコール、短鎖ジアミンからなるハードセグメントと、PPG からなるソフトセグメントから構成されるマルチブロックポリマーである。ソフトセグメント成分を構成する PPG は、多価アルコールやポリアミンを開始剤として、プロピレンオキシド（PO）やエチレンオキシド（EO）を付加重合したもので、ポリエステルポリオールを用いたウレタン製品と比較して、可とう性、耐薬品性に優れている。PPG は、水酸化カリウム（KOH）等のアルカリ金属水酸化物触媒（以下、アルカリ触媒と略す）を用いたアニオン重合によって工業的に製造されており、PO 重合の際に、モノオールと呼ばれる副生物が生成することは広く知られている。モノオールの生成は、ポリウレタ

ン樹脂を形成する際の架橋、高分子量化を妨げ、ポリウレタン樹脂の物性低下を引き起こす。近年の地球環境問題に関連して、発泡剤として使用されてきたフルオロカーボン化合物の地球規模での廃止問題を受け、代替発泡剤によるポリウレタンフォームの製造、およびポリウレタンフォーム自体の高性能化が求められている。

第1章では、本研究の目的を述べた。最近の開発動向および既報の研究を含め、研究課題について述べた。

第2章では、「新規PPGを基材とする代替フロン発泡インテグラルスキンフォームの物理特性」について述べた。1987年に「オゾン層破壊物質に関するモントリオール議定書」が採択され、発泡剤に使用されていたクロロフルオロカーボン（以下、CFCと略す）の使用規制が始まった。代表的な発泡剤であったトリクロロフルオロメタン

(CCl_3F : CFC-11) を廃止する目的で、代替フロンとしてハイドロフルオロカーボン (HCFC) 発泡剤の検討を行った。発泡剤が重要な役割をになうインテグラルスキンフォーム分野に於いて、代表的な HCFC発泡剤である2,2-ジクロロ-1,1,1- トリフルオロエタン

(CHCl_2CF_3 : HCFC-123) と1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン

($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$: HCFC-141b) を使用するための検討を行った。単純な発泡剤の変更は、成形される発泡体に大きな影響を与える事を明らかにした。特に重要であるスキン層の形成に関し、発泡剤の樹脂に対する膨潤度が大きく影響している事を突き止めた。HCFC発泡剤のポリウレタン樹脂への膨潤性を、PPG構造の制御によって最小限に抑えられる事を発泡挙動の解析により明らかにした。

第3章では「完全水発泡インテグラルスキンフォームの合成と物理特性」について述べた。インテグラルスキンフォーム分野では、オゾン層保護の観点から、CFC発泡剤からHCFC発泡剤、HFC発泡剤への転換が進んだが、地球温暖化の観点よりHFC発泡剤の使用も懸念

される状況となり、化学発泡剤である水発泡への転換が必要とされてきた。水発泡によって得られるCO₂は、金型表面で凝集しないために、製品の耐久性等に必要な明快なスキン層を形成する事は困難であった。従来の汎用PPGでは、モノオールの影響でPPGの実質官能基数が低く、イソシアネートと水による発泡反応を制御出来ずにスキン層の形成が困難な事を明らかにした。モノオール含有量を極端に少なくしたPPGを用い、PPGの実質官能基数を向上させることで、イソシアネートと鎖延長剤、PPGによる樹脂化反応をイソシアネートと水による発泡反応に対して優先的に行わせることで、スキン層が形成可能であることを見出した。また、上記スキン層形成のメカニズムをPPGの硬化速度比較、発泡解析挙動の解析により明らかにした。

第4章では、「高振動吸収自動車シート用軟質ポリウレタンフォームの合成と物理特性」について述べた。自動車シートの乗り心地を静的特性、動的特性、耐久性の観点から評価した。静的特性に関しては、サグファクター、ヒステリシス、反発弾性率によって評価を行った。いずれの評価でも自動車シート用フォームの原料となるPPG中のモノオール量を極端に減らす事で、生成するポリマーの分子量およびポリマー中の架橋密度が増加して、上記特性が大きく改善することを明らかにした。また、動的特性および耐久性に関しては、自動車規格 JASO B408-89 に従って評価を行った。PPG中のモノオール量を極端に減らす事で、生成するポリマーの弾性率が向上し、共振振動数が低く抑えられる事をバネーダッシュポットモデルを用いて明らかにした。また、上記モデルから得られた理論により、フォームの独泡率を調整することでフォームの共振振動数に於ける伝達率を低く保つことが出来る事も明らかにした。

第5章では、「高活性 RIM エラストマーの合成、および構造と物性」について述べた。ポリウレタンウレア RIM エラストマーへのア

ミン鎖延長剤、PPG の影響を機械物性、動的粘弾性挙動、TEM、SEM による形態観察により確認した。耐熱性の指標であるヒートサグ値の比較から、アミン鎖延長剤として、CPA を用いた場合は、DETDA、tBu-TDA の場合に比べて良好な結果を示した。これは、TEM 観察結果が示唆するように、得られたポリウレタンウレア RIM エラストマーのハードセグメントの結晶性の違いによるものと考えられる。また、モノオール量を大幅に減らした PPG 中を用いることで、ポリウレタンウレア RIM エラストマーの高次構造が変化し、機械物性を大きく改善できることが、動的粘弾性測定、SEM による形態観察からも明らかになった。

第 6 章では、本研究の総括を行うとともに、今後の展望について述べた。本研究の成果を基礎とした技術は既に一部工業化されており、人類に安全、安心、快適を与える技術として貢献している。

第 2 章で述べた「新規 PPG を基材とする代替フロン発泡インテグラルスキンフォームの物理特性」に関しては、地球環境問題に関連して、発泡剤として使用されてきたフルオロカーボン化合物の地球規模での廃止問題を受け、オゾン破壊係数の小さい代替フロンを用いたインテグラルスキンフォームの製造技術を確立するための基礎的な知見を与えた。本知見を基に開発が進められ、新規 PPG と発泡剤として主に HCFC-141b を用いた製造技術が確立され、生産条件をほとんど変更することなく、インテグラルスキンフォームの主用途である自動車のステアリングホイールや、アームレスト、ヘッドレストといった家具部品の切替がスムーズに行われた。

第 3 章で述べた「完全水発泡インテグラルスキンフォームの合成と物理特性」では、PPG 中のモノオールを極限まで少なくした低モノオール PPG を使用することで、水発泡においてもスキン層の形成が可能であるとの基礎的な知見を与えた。インテグラルスキンフォ

ーム市場の中で最も大きな市場のひとつである自動車のステアリングホイールにおいては、耐摩耗性維持のためにスキン層の形成が重要であり、生産技術も確立されて既に工業生産が始まっている。2003年末の発泡剤としての HCFC-141b の生産終了、HFC の地球温暖化問題に関係して、今後ますます本技術は世界的に広がると考えられる。

第 4 章で述べた「高振動吸収自動車シート用軟質ポリウレタンフォームの合成と物理特性」では、PPG 中のモノオールを極限まで少なくした低モノオール PPG を使用することで、車両からシートクッションをへて人体に入力される不快な振動を大きく低減できることを示した。本研究による基礎的知見をもとに、低モノオール PPG を用いた自動車シートクッションの製造は既に工業化されており、自動車運転時の快適性向上に大きく貢献している。また、低モノオール PPG を用いた自動車シートクッションは、架橋密度の向上により、「へたり」と呼ばれるシートクッションの劣化改善にも有効であり、この耐久性能に着目して、工業的にはシートクッションの薄肉化による車内空間の拡大やデザイン自由度の向上、軽量化(低密度化)による車両の燃費向上も検討されており、今後も自動車シートクッションの性能向上の必須技術として貢献できると考えられる。

5章で述べた「高活性RIMエラストマーの合成、および構造と物性」では、モノオール量を大幅に減らしたPPG中を用いることで、ポリウレタンウレアRIMエラストマーの高次構造が変化し、力学物性を大きく改善できる基礎的知見を与えた。生産性および耐熱性等の力学物性向上のために、ポリウレタRIMエラストマーに関しても一部工業化が検討されているが、反応性の早さから、大吐出量の大型反応射出成形機と大型の型締めプレス設備が必要となり、大型射出成形装置と大型の型締めプレス設備が必要な熱可塑性樹脂との差別化が困難である。本知見をもとに成形されるポリウレタンウレアRIMエラスト

マーは、高額な設備投資を伴わずに、力学特性、生産性ともに大幅な性能向上が期待されることから、今後とも、RIM成形分野の必須技術として貢献できると考えられる。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、御多忙中にもかかわらず終始懇切な御指導を賜りました長崎大学大学院生産科学研究科 古川睦久教授に心から感謝の意を表します。また、本研究をまとめるにあたり、快く快諾し、多大の御支援を賜りました旭硝子ウレタン株式会社 福田博樹代表取締役社長に心から感謝の意を表します。

さらに、本論文を作成するにあたり、多大な御助言を賜りました長崎大学大学院生産科学研究科 羽坂雅之教授、内山休男教授、香川明男教授に厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究に対し多大の御支援、御協力を頂いた旭硝子ウレタン株式会社各位、旭硝子株式会社化学品カンパニー各位に深く感謝の意を表します。

平成 2 0 年 1 2 月